Über den Einfluss der Konstitution und der Molekulargrösse auf den Dispersitätsgrad und die färberischen Eigenschaften der Azofarbstoffe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Arthur Zimmermann

aus Unter-Ehrendingen (Kt. Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1931

Über den Einfluss der Konstitution und der Molekulargrösse auf den Dispersitätsgrad und die färberischen Eigenschaften der Azofarbstoffe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Arthur Zimmermann

aus Unter-Ehrendingen (Kt. Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 11. März 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*
Dekan.

Herrn *Arthur Zimmermann* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 11. März 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 11. März 1931 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII, Fasciculus Quintus und Volumen XIV, Fasciculus Primus.

Dem Andenken meines lieben Vaters, meiner lieben
Mutter und meinem Bruder Edwin
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0066

Konstitution und Dispersitätsgrad von Azofarbstoffen.

A. Problemstellung.

Beim Studium der Azofarbstoffe interessiert uns immer wieder die Frage, welche Konstitution ein Farbstoff haben muss, damit er substantiv gegen Baumwolle ist, d. h. dieselbe in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit oder ohne Salzzusatz direkt anfärbt. Auf diese Frage gibt man gewöhnlich die allgemeine Antwort: ein Farbstoff verhält sich substantiv, wenn er kolloid gelöst ist. Diese Antwort entspricht einer so allgemeinen Erfahrung, dass man sie wohl als richtig betrachten darf.

Die wenigen bis jetzt bekannten Ausnahmen oder Grenzfälle lassen sich erklären. So ist der im Ultramikroskop „optisch leere" und daher hochdisperse Monoazofarbstoff

Erika B (Dehydro-thioxylidin ⟶ 1-Naphtol-3,8-disulfosäure) nur deshalb als substantiv zu gebrauchen, weil er sehr lebhaft ist; zahlenmässig beträgt seine „Baumwollaffinität“[1]) in Gegenwart von Glaubersalz nur 7,7 im Gegensatz z. B. zu Kongorot mit 56.

Mit der Feststellung, dass kolloide Farbstoffe substantiv sind, ist aber die eingangs gestellte Frage nicht gelöst, sondern nur ihr Angriffspunkt in dem Sinne verschoben, dass wir jetzt weiter fragen: Welche Konstitution muss ein Farbstoff — oder allgemein ein Stoff — haben, damit er kolloide Lösungen gibt? In dieser Form erstreckt sich das Problem also auf die allgemeinen Beziehungen zwischen Konstitutionen und Dispersionsvermögen und kann auf beliebige Substanzen ausgedehnt werden.

Natürlich soll damit nicht behauptet werden, dass eine Substanz immer ein und denselben Dispersitätsgrad habe. So kann man bekanntlich typische Krystalloide wie Salze, die normalerweise hochdisperse Lösungen geben, auch in den kolloiden Zustand überführen. Vor allem hat das Lösungsmittel einen Einfluss, indem z. B. bei Farbstoffen Alkohol oft hochdisperse Lösungen gibt, während Wasser die kolloide Zerteilung begünstigt[2]). Auch die Temperatur[3]), das Alter, die Zusätze und andere Bedingungen sind von Einfluss. Wir beschränken uns daher bei Farbstoffen auf wässrige Lösungen, die in üblicher Weise bereitet sind.

Man kann nun von vornherein diskutieren, ob das Problem „Konstitution und Dispersionsvermögen“ überhaupt richtig gestellt ist, ob das Dispersionsvermögen nicht vielmehr mit andern Faktoren, z. B. mit der Löslichkeit oder besser gesagt mit einer gewissen Schwerlöslichkeit zusammenhängt, worauf zahlreiche Hinweise und Meinungen in der Literatur[4]) hindeuten. Eine solche Auffassung lässt sich jedenfalls nicht ohne weiteres ablehnen, schon deshalb nicht, weil bei einer Abscheidung nach Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zwangsweise der kolloide Dispersitätsgrad, d. h. die Teilchengrösse zwischen 1 und 100 $\mu\mu$ durchlaufen wird. Dieser Zustand ist bei den Krystalloiden labil, während er bei typischen Kolloiden stabil oder wenigstens metastabil ist.

Mässig schwer lösliche Substanzen werden oft nennenswert adsorbiert, weil sie sich in der Grenzschicht anreichern. Sie bilden dann aber vielfach eine relativ grobe Adhäsionsschicht und lassen sich weitgehend wieder abwaschen. Solche Fälle sind uns früher[5]) begegnet. Wir sind daher der Meinung: Wo die Farbstoffadsorption an Baumwolle nur durch die Schwerlöslichkeit

[1]) Vergl. hierzu *P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Helv. **9**, 365 (1926).

[2]) Vergl. z. B. *F. Krafft*, B. **32**, 1608 (1899); *P. Ruggli* und *A. Fischli*, Helv. **7**, 1013 (1924). Es gibt auch Beispiele für den entgegengesetzten Einfluss, vergl. *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **48**, 83, 84 (1929).

[3]) Vergl. die Zusammenstellung von *R. Auerbach* in *Liesegang*'s Buch „Kolloidchemische Technologie“, S. 499 und die zitierte Arbeit von *P. Ruggli* und *A. Fischli*. Besonders gute Belege für den Einfluss der Temperatur bringt neuerdings *H. Mark*, Melliand's Textilberichte **11**, 697 (1930).

[4]) Vergl. z. B. *Farbenfabriken Bayer & Co.*, Frdl. **1**, 500, 501; *H. E. Fierz*, „Künstliche organische Farbstoffe“, S. 142; *E. Abderhalden* und *J. Heumann*, B. **63**, 1945 (1930).

[5]) *P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Helv. **9**, 365 (1926).

in Wasser bedingt ist, wird sie durch weitgehende Abziehbarkeit (Abwaschbarkeit) wieder kompensiert, d. h. zum grossen Teil wieder rückgängig gemacht. Aus unseren weiter unten beschriebenen Versuchen in der Reihe des Biebricher Scharlachs gewinnen wir den Eindruck, dass die zahlenmässige Löslichkeit, wenn auch nicht gleichgültig, so doch nicht das Wesentliche ist. Wir kommen dort nochmals auf diesen Punkt zurück und werden ihn auch weiter im Auge behalten. Jedenfalls wird das Problem dadurch nicht geändert, da ja auch die Löslichkeit eine konstitutive Eigenschaft ist.

Über Konstitution und Dispersitätsgrad ist einiges bekannt, aber nur weniges bis jetzt schärfer definiert. Grosse Molekeln begünstigen z. B. den kolloiden Zustand. Für sehr grosse Molekeln ist dies sicher; unbestimmt ist dagegen, inwieweit man die üblichen substantiven Farbstoffe in diesem Sinn zu den „grossen Molekeln" rechnen darf. Makromolekeln im Sinne von *H. Staudinger* sind sie wohl nicht. Ferner sollen langgestreckte Molekeln, wie sie in den Benzidinfarbstoffen vorliegen, den kolloiden Zustand begünstigen. Auch ein Einfluss der Symmetrie wird gelegentlich erwähnt, doch scheint uns dieser noch zweifelhaft. Nach *Kurt H. Meyer*[1]) sind zahlreiche Restvalenzen, die wieder von bestimmten chemischen Gruppen abhängen, nach *A. v. Weinberg*[2]) ein Schwefelgehalt in ziemlich beliebiger Form[3]) günstig. Bei Naphtalin-azofarbstoffen[4]) wird die Stellung der Gruppen als wesentlich betrachtet.

Manchen dieser Argumente stehen nun aber Gegenbeispiele und Ausnahmen gegenüber, die zur Vorsicht mahnen. So gibt es Gruppen analoger Farbstoffe, in denen eine Vergrösserung der Molekel keine Verbesserung der Substantivität bedingt[5]). Bei den Farbstoffen der Benzidin-[6]), Dehydro-thio-toluidin-[7]) und Naphtalinazoreihe[8]) finden sich Isomerenpaare, von denen das eine Beispiel substantiv, das andere nicht substantiv ist. Auch bei physiologischen Beispielen wie „Bayer 205", das vermutlich adsorptiv wirkt, haben geringfügige Änderungen wie Verschiebung oder Weglassung einer Methylgruppe eine starke Herabsetzung oder gar das

---

[1]) *Melliand*'s Textilberichte **9**, 573 (1928).

[2]) B. **63**, [A] 117 (1930).

[3]) Thioindigo z. B. hat in Form seiner Küpe viel grössere Baumwollaffinität als Indigo.

[4]) Vgl. z. B. *Woroshtzow*, Rev. générale des mat. col. **1924**, 2, 34, 99, 161.

[5]) *G. R. Levi*, Giorn. Chim. ind. ed appl., Februar 1922.

[6]) *P. Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2**, 342. *S. Pestalozzi*, Diss. Basel 1925.

[7]) *R. Anschütz* und *G. Schultz*, B. **58**, 64 (1925); *H. Hauser*, Helv. **11**, 198 (1928).

[8]) *Whoroshtzow*, loc. cit.

Verschwinden der Wirksamkeit zur Folge. Es erschien uns daher nützlich, den Einfluss konstitutiver Faktoren an einer Reihe von Farbstoffen genauer zu prüfen.

B. Arbeitsmethoden.

Um den vermutlichen Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad nachzugehen, haben wir eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen in reinem Zustand dargestellt und untersucht. Vor allem wurden Salze eliminiert; dies geschah meist durch Umkrystallisieren oder, wo dies nicht möglich war, durch Aussalzen mit Ammoniumcarbonat, das seinerseits nachträglich durch Erhitzen vertrieben wurde. Auf restlose Entfernung von Wasser wurde aus naheliegenden Gründen verzichtet. Der Reingehalt der Farbstoffpulver wurde durch Titration mit Titantrichlorid ermittelt; die für quantitative Messungen benötigten Mengen wurden dann auf 100% umgerechnet.

Eine direkte genaue Bestimmung des Dispersitätsgrades scheint uns gerade bei Farbstoffen, deren Zustand meist zwischen kolloider und molekularer Dispersität liegt, mit den heutigen Methoden wie Ultramikroskopie, Ultrafiltration usw. noch so unsicher und vor allem zeitraubend, dass wir uns zwecks allgemeiner Orientierung auf einem grösseren Gebiet zunächst einmal der rascher ausführbaren indirekten Methoden bedienten. Wir untersuchten daher quantitativ die Adsorbierbarkeit an Baumwolle und in vielen Fällen die Viskosität und die Diffusionsgeschwindigkeit.

Die Adsorption an Baumwolle wurde nach Art technischer Färbeprozesse, aber mit reinen Materialien und bei konstant bleibendem Lösungsvolum ausgeführt, indem wir uns, wie bei früheren Arbeiten[1]), auf bestimmte Bedingungen festlegten.

Die Färbeversuche ohne Glaubersalz geben dabei das originale Verhalten der reinen Farbstofflösung wieder, sind also mehr „wissenschaftlich", die mit Zusatz von Glaubersalz ausgeführten Parallelversuche repräsentieren ein künstlich verändertes System, eine Vergröberung des Dispersitätsgrades, und entsprechen mehr den „technischen" Bedingungen.

Unter Aufziehvermögen geben wir an, wieviel Prozent des ursprünglich in Lösung vorhandenen Farbstoffs am Ende des einstündigen Färbeversuchs an die Baumwolle adsorbiert waren; dieser Wert wurde durch Titration eines aliquoten Teils der gebrauchten Färbeflotte ermittelt. Die Flotte war während des Versuchs durch Rückflusskühler gegen Eindampfen geschützt. Da zur weiteren Beurteilung der Adsorption auch ihre mehr oder minder grosse Reversibilität charakteristisch ist, bestimmten wir weiter die Abzieh-

[1]) *P. Ruggli* und *A. Fischli*, Helv. **7**, 496, 507, 514 (1924); *P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Helv. **9**, 365 (1926).

barkeit der Färbung durch heisses Wasser unter bestimmten Bedingungen, ausgedrückt wieder in Prozenten des zu Beginn des Färbeversuchs vorhandenen Gesamtfarbstoffs. Die Differenz von Aufziehvermögen und Abziehbarkeit bezeichnen wir als „Baumwollaffinität" im Sinne des Färbers oder kurz als Affinität. Dadurch erhalten wir für jeden Farbstoff eine einzelne charakteristische Zahl, doch ist es zur Beurteilung günstig, auch die ersteren beiden Werte im Auge zu behalten. Wir nehmen dabei entsprechend den üblichen Anschauungen an, dass Substantivität bezw. Baumwollaffinität innerhalb gewisser Grenzen mit der Teilchengrösse zusammenhängt, derart, dass nicht substantive Farbstoffe hochdispers, substantive aber mehr oder weniger kolloiddispers sind.

Um für die Substantivität in unserem Sinne eine ganz ungefähre zahlenmässige Grenze anzugeben, schlagen wir vor, für einen substantiven Farbstoff, der in Gegenwart von Glaubersalz gefärbt wurde, eine Affinität von wenigstens 15 zu verlangen. Das theoretische Maximum der Affinität (bei einem quantitativ aufziehenden und gar nicht abziehbaren Farbstoff) wäre 100.

Die Viskosität[1]) der Farbstofflösungen haben wir, soweit sie bestimmt wurde, auf die Viskosität des Wassers (gleich 1) bezogen, also die relative Viskosität angegeben. Bei ihrer Beurteilung gehen wir von dem Gedanken aus, dass die Viskosität hochdisperser verdünnter (z. B. einprozentiger) Lösungen kaum grösser als die des Wassers ist. Eine wesentlich gesteigerte Viskosität weist dagegen auf kolloiden Charakter hin. Zugleich mit der Viskosität haben wir mit dem Viskosi-stalagmometer von *Fr. V. v. Hahn* auch die Oberflächenspannung bestimmt, doch zeigte sie bei den in vorliegender Arbeit untersuchten Farbstoffen nur kleine Unterschiede, so dass wir sie nicht weiter besprechen.

Bei der Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte wandern hochdisperse Farbstoffe schnell, innerhalb 24 Stunden beispielsweise 14 bis 19 mm, kolloide dagegen langsam, schätzungsweise nur 0 bis 4 mm.

C. Ergebnisse.

I. Einfluss der Komponenten des Farbstoffs.

Die Kenntnis der Komponenten genügt dem Farbstoffchemiker oft, um ungefähre Schlüsse auf die Eigenschaften eines Farbstoffs zu ziehen. Aber diese „gefühlsmässigen" Schlüsse sind ziemlich grob und unsicher; auch geben sie keine Gründe, sondern nur Erfahrungen an. So sind erfahrungsgemäss z. B. die Benzidin-, Benzothiazol- und J-Säure-Komponente meist günstig für die Substantivität. Aber schon bei Farbstoffen aus Benzidinderivaten beginnt der feinere Einfluss der Konstitution sich zu zeigen, indem o-substituierte Benzidine (ortho in bezug auf die Aminogruppe) substantive, m-substituierte nicht substantive Farbstoffe geben sollen; wenn anderseits die m-Substituenten einen Ring bilden

[1]) Vgl. *E. Hatschek*, Die Viskosität der Flüssigkeiten, Verlag *Steinkopff* 1929.

(Benzidinsulfon, Diamino-carbazol usw.), so tritt wieder Substantivität auf. In dieser Art gibt es noch einige weitere „Regeln", auf die wir früher schon hingewiesen haben[1]). Auch fallen beim Färben isomerer Farbstoffe schon dem blossen Auge öfter grosse Unterschiede auf: Kongorubin (Benzidin gekuppelt mit 1 Mol Naphtionsäure und 1 Mol 2-Naphtol-8-sulfosäure) wird von Baumwolle wesentlich schlechter adsorbiert als Kongokorinth (Benzidin gekuppelt mit Naphtionsäure und 1-Naphtol-4-sulfosäure).

Wie weit ein Suchen nach „substantivierenden" und „nicht substantivierenden" Komponenten theoretische Berechtigung hat, kann zweifelhaft erscheinen, da man sicher den Bau der ganzen Farbstoffmolekel zugrunde legen muss. Bezüglich der oben genannten Beispiele sind wir z. B. der Ansicht, dass u. a. der sterische Bau der Molekel einen Einfluss auf die Assoziationsfähigkeit hat und mithin den kolloiden oder hochdispersen Charakter der Lösung bestimmt. Auf alle Fälle sind wir überzeugt, dass die Bearbeitung des Materials nach Komponenten als Arbeitsrichtung auch weiterhin nützlich ist. Auf andere Gesichtspunkte kommen wir weiter unten zurück.

Der Einfluss der Diazokomponente wurde soeben an einigen Beispielen aus der Benzidinreihe erwähnt. Ein weiteres Beispiel liegt in der Beobachtung von *R. Anschütz* und *G. Schultz*[2]), dass die Farbstoffe aus Dehydro-thio-xylidin mit Amino in p-Stellung zum μ-Kohlenstoffatom des Thiazolrings substantiv, die isomeren mit o-Aminogruppe dagegen nicht substantiv sind.

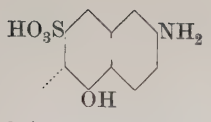
Im folgenden beschäftigen wir uns mit dem Einfluss der Kupplungskomponente. Wir haben uns hier eine spezielle Aufgabe gestellt, indem wir Reihen isomerer Farbstoffe untersuchten, um den Einfluss der Molekulargrösse und des Sulfonierungsgrades auszuschalten. Unter den in Betracht kommenden Kupplungskomponenten findet sich eine genügende Anzahl von Isomeren bei den Amino-naphtol-sulfosäuren, denen wir die kürzlich von uns dargestellte und untersuchte[3]) 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure beigesellen, die wir hier (wegen ihrer Herkunft aus der *Böniger*-Säure) kurz als „B-Säure" bezeichnen wollen. Die punktierte Linie zeigt in den folgenden Formeln den Kupplungsort bei alkalischer Reaktion an.

---

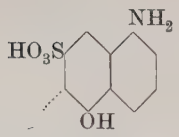
[1]) Vgl. z. B. Diss. *S. Pestalozzi*, Basel 1925. Die meisten derartigen Beobachtungen sind zuerst von *P. Friedländer* in den allgemeinen Abschnitten seiner „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation" zusammengefasst worden. Anscheinend sind sie bisher nur vom Standpunkt der technischen Brauchbarkeit aus untersucht.

[2]) B. **58**, 64 (1925); vgl. hierzu weiter *H. Hauser*, Helv. **11**, 198 (1928).

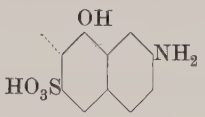
[3]) Helv. **12**, 1034 (1929); **13**, 756 (1930).



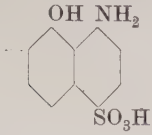
2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure, J-Säure



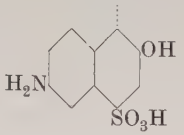
1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure, M-Säure



2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure, γ-Säure



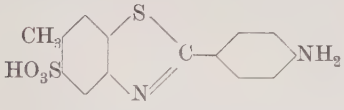
1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure, S-Säure (Chicagoblau-Säure)



6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, neue „B-Säure"

Diese Amino-naphtol-sulfosäuren kuppeln in alkalischer Lösung ausnahmslos in o-Stellung zur Hydroxylgruppe, wobei die neue B-Säure nur insofern von den übrigen abweicht, als die Azogruppe in eine α-Stellung des Naphtalinkerns eingreift, während sie bei den vier übrigen eine β-Stellung besetzt.

Da bei den üblichen Mono-azofarbstoffen von vornherein keine nennenswerte Baumwollaffinität zu erwarten war, haben wir nur eine solche Reihe untersucht, mit Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure (abgekürzt DTS) der Formel I als Diazo-komponente. Dass wir gerade diese Verbindung wählten, hat seinen Grund darin, dass nach früheren Versuchen[1]) bei Thiazolderivaten bisweilen interessante Übergänge bezüglich der Adsorbierbarkeit gefunden wurden.



I

Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure [2])
DTS

II

Amino-azobenzol-p-sulfosäure
$A^s \rightarrow A$

Wir haben also diazotiertes DTS alkalisch mit den oben genannten Amino-naphtol-sulfosäuren gekuppelt und die entstehenden fünf Farbstoffe auf ihr Verhalten gegen Baumwolle quantitativ geprüft. Das Ergebnis findet sich in Tabelle I. (Zum Vergleich haben wir das Verhalten des bekannten Farbstoffs „Erika B" beigefügt, der durch Kupplung von Dehydro-thio-xylidin mit 1-Naphtol-3,8-disulfosäure erhalten wird.)

---

[1]) *P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Helv. **9**, 365 (1926).

[2]) Die Stellung der Sulfogruppe für das Produkt der „gewöhnlichen" Sulfonierung ist im Sinne dieser Formel von *M. T. Bogert* und *F. D. Snell* bewiesen; vergl. Color Trade Journal **14**, 109 (1924).

Tabelle I.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufziehvermögen	Abziehbarkeit	Affinität	Aufziehvermögen	Abziehbarkeit	Affinität
DTS → J-Säure	rot	6	2	4	25	19	6
DTS → M-Säure	violett	10	2,7	7,3	29	26	3
DTS → γ-Säure	braun	4,5	2	2,5	19	16	3
DTS → S-Säure	violettstichig blau	8	5	3	23	17	6
DTS → B-Säure	olivgrau	8	3,2	4,8	20	16	4
Erika B	violettstichig rot	12,2	5,5	6,7	21	12	9

Ergebnis: Die Farbstoffe sind, wie die kleinen Affinitätswerte zeigen, sämtlich nicht substantiv. In den Versuchen ohne Glaubersalz liegen die Aufziehwerte unter 10%, in denen mit Glaubersalz liegen sie natürlich höher und steigen bis gegen 30% (DTS → M-Säure), doch wird der grösste Teil durch Einlegen in heisses Wasser (vgl. exp. Teil) wieder abgezogen, so dass die Affinität gering ist. Grössere Unterschiede im Einfluss der verschiedenen Amino-naphtol-sulfosäuren zeigen sich nicht. Auch die sonst oft günstig wirkende[1]) J-Säure macht keine Ausnahme.

Für das Auge erscheinen zwar die Färbungen kräftig, doch hängt das teilweise mit der Lebhaftigkeit der Farbstoffe zusammen. Es rührt ferner daher, dass wir aus analytischen Gründen in allen Versuchen ziemlich viel Farbstoff (0,15 g auf 5 g Baumwolle) verwenden mussten. Dies entspricht zwar in der Ausdrucksweise des Färbers formell einer 3-proz. Färbung, in Wirklichkeit aber viel mehr, weil unsere Farbstoffe 100-proz. waren bzw. auf 100% umgerechnet wurden, während die substantiven Handelsfarbstoffe meist höchstens 50-proz. sind[2]).

Das zum Vergleich herangezogene Erika B wird in der Technik als „substantiv" bezeichnet, doch verdankt es dies ebenfalls nur seiner Intensität oder Leuchtkraft. Sein Aufziehvermögen entspricht ungefähr dem der andern Beispiele; es wird etwas weniger, aber immer noch recht weitgehend abgezogen, und die Affinität ist, wenn auch etwas besser, doch recht gering. So unechte Färbungen dürfen eben in der Praxis nicht warm gewaschen werden.

Bei der Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte (vgl. die später folgende Tabelle V) zeigten die obigen DTS-Farbstoffe eine etwas geringere Diffusionsgeschwindigkeit als Erika B. Nach 24 Stunden betrugen die zurückgelegten Wege 8—10 mm, bei Erika 14 mm. (Vgl. das substantive Kongorot mit nur 4 mm.)

Wir gingen dann zu Disazofarbstoffen über und untersuchten fünf isomere Farbstoffe, in denen Amino-azobenzol-p-sulfo-

[1]) Vgl. D.R.P. 198102 der *Farbenfabriken vorm. F. Bayer;* Frdl. **9**, 384 (1906).

[2]) Kolloidchemische Gesetze gelten meist besser bei „verdünnter Adsorption", doch werden bei Farbstoffen dann die Analysenfehler zu gross.

säure (Formel II) als Diazokomponente mit den verschiedenen Amino-naphtol-sulfosäuren gekuppelt war. Das Ergebnis zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

$A^s \rightarrow A$ bedeutet Anilin-sulfosäure $\rightarrow$ Anilin (d. h. Amino-azobenzol-p-sulfosäure, Formel II)

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ J-Säure	matt violettrosa	6	3	3	14	10	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ M-Säure	lila	7	4	3	12	8	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ γ-Säure	braun	6	3,2	2,8	8	4	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ S-Säure	blau	6	2	4	16	12	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ B-Säure	schwach olivgrau	9	4	5	15	10	5

Ergebnis: Diese unter sich isomeren Farbstoffe sind noch weniger substantiv als die vorige Reihe; die Färbungen sind auch für das Auge sehr schwach. Auch hier sieht man keinen nennenswerten Einfluss im Charakter der Kupplungskomponente. Ihre Diffusion durch Gelatine beträgt nach 24 Stunden 8 bis 13 mm (Tabelle V), entspricht also ungefähr derjenigen der vorigen Gruppe.

Um nun sicher in das substantive Gebiet hineinzukommen, haben wir endlich mit Benzidin als (doppelter) Disazokomponente durch alkalische Kupplung fünf unter sich isomere Disazofarbstoffe dargestellt, deren Farbe und färberisches Verhalten Tabelle III wiedergibt. Zum Vergleich ist Kongorot (Benzidin $\longrightarrow$ 2 Mol Naphtionsäure) mit aufgenommen.

Tabelle III.

B bedeutet Benzidin.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität
B $\rightarrow$ 2 Mol J-Säure	braunviolett („Oxaminviolett“)	11	0,5	10,5	50	10	40
B $\rightarrow$ 2 Mol M-Säure	violettstichig blau	17	0,5	16,5	45	10	35
B $\rightarrow$ 2 Mol γ-Säure	schwarzblau („Diaminschwarz R0“)	21	0,7	20,3	54	14	40
B $\rightarrow$ 2 Mol S-Säure	blau (mit schwachem Violettstich)	11	1	10	50	12	38
B $\rightarrow$ 2 Mol B-Säure	bläulich grau	9	1	8	18	6	12
Kongorot		30,6	0,1	30,5	64	8	56

Ergebnis: Betrachten wir zunächst die Farbstoffe mit J-, M-, γ- und S-Säure, so sind sie, wie erwartet, substantiv. Zwei von ihnen, Oxaminviolett und Diaminschwarz RO, werden technisch gebraucht. Die Farbstoffe erreichen aber lange nicht die Substantivität von Kongorot[1]). Der γ-Säure-Farbstoff zieht am besten auf, wie namentlich beim Versuch ohne Glaubersalz hervortritt; beim Versuch mit Glaubersalz ist ihm der J-Säure-Farbstoff ungefähr gleich.

Eine ganz auffallende Ausnahme macht aber der Benzidinfarbstoff mit der neuen B-Säure (6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure), dessen Zahlen mit viel kleineren Werten ganz aus der Reihe fallen, so dass man den Farbstoff nicht oder kaum mehr als substantiv bezeichnen kann. Wenn wir, wie eingangs vorgeschlagen, bei Versuchen mit Glaubersalz eine Affinität von mindestens 15 verlangen, so liegt der Farbstoff mit 12 etwas unter der Grenze. Die Aufzieh- und Affinitätswerte betragen weniger als die Hälfte der Werte bei den andern Farbstoffen. Auch fällt schon beim Färben das schlechte Ausziehen der Bäder auf, so dass ein „Nachzug" mit frischer Baumwolle fast gleich ausfällt wie die erste Färbung. Bemerkenswert ist nur, dass seine Diffusion keine deutliche Abweichung von den Werten der andern Benzidinfarbstoffe zeigt (Tabelle V).

Wenn wir versuchen, diese Abweichung bei der Adsorption konstitutiv zu begründen, so liegt ein wesentlicher Unterschied der B-Säure in dem Eintritt der Azogruppe in eine α-Stellung, was wieder auf sterische Einflüsse hinzuweisen scheint.

Wesentlich war uns weiter die Erkenntnis, dass der J-Säure in diesen Kombinationen keine wesentliche Vorzugsstellung gegenüber den andern Amino-naphtol-sulfosäuren zukommt. Ein tiefergehender Wechsel in der Kupplungskomponente, z. B. Übergang zur Naphtionsäure, ändert natürlich die Affinität wesentlich; es sollen daher auch Naphtylamin-sulfosäuren noch untersucht werden.

Will man aus den bisher besprochenen 15 Farbstoffen noch weitere Beziehungen ableiten, so kann man sagen: Die Affinität ist symbat der Atomzahl, die schon *W. Biltz*[2]) als wesentlicher betrachtet als das Molekulargewicht. Sie ist antibat dem Sulfonierungsgrad. Weitere Schlüsse sollen daraus nicht gezogen werden, da hier gemischte Einflüsse vorliegen.

II. Existiert ein Einfluss der „Kupplungsrichtung" (Pfeilrichtung)?

In den abgekürzten Formeln der Azofarbstoffe pflegt man die Komponenten mit Pfeilen zu verbinden, die von der Diazokomponente zur Kupplungskomponente hinweisen. Kuppelt man ein

[1]) Vergleichende Aufziehversuche mit Kongorot und Oxaminviolett (Benzidin → 2 J-Säure) in Abhängigkeit von der Molkonzentration resp. Verdünnung wurden im hiesigen Institut vor längerer Zeit von *Dr. Züslin* ausgeführt und in Kurven dargestellt. Sie zeigten sehr schön, wie mit zunehmender Verdünnung das prozentuale Aufziehvermögen beim Kongorot viel stärker zunimmt als beim Oxaminviolett.

[2]) Z. physikal. Ch. **77**, 91 (1911).

Diamin R_1 mit zwei Kupplungskomponenten R_2 und R_3, so erhält man den Typus I eines primären[1]) Disazofarbstoffs (Diaminfarbstoffs), der in der Regel substantiv ist.

Typus I, primärer Disazofarbstoff, $R_2 \leftarrow R_1 \rightarrow R_3$

Kuppelt man anderseits ein diazotierbares Amin R_1 mit einem zweiten Amin R_2 und dessen Aminogruppe mit einer Schlusskomponente R_3, so erhält man den Typus II eines sekundären Disazofarbstoffs.

Typus II, sekundärer Disazofarbstoff, $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3$

Dieser Typus mit der Pfeilrichtung $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ wird in der Regel als nicht substantiv bezeichnet, obwohl auf gelegentliche Übergänge hingewiesen wird. Von den 55 sekundären Disazofarbstoffen in den Tabellen von *G. Schultz*[2]) sind 50 nur für Wolle geeignet, 2 auch für Halbwolle[3]) und nur 3 für Baumwolle[4]). Letztere enthalten α-Naphtylamin als R_2 und können daher in fertiger Form ebensogut vom 1,4-Naphtylendiamin nach Typus I abgeleitet werden.

Da die Azogruppe an sich symmetrisch ist und keine „Pfeilrichtung" erkennen lässt[5]), sollte ein färberischer Unterschied zwischen Typus I und II ceteris paribus nicht existieren. Es erschien uns daher zweckmässig, einige Beispiele quantitativ daraufhin zu prüfen.

Als Beispiel des Typus I wählten wir das rein dargestellte substantive Oxaminviolett

J-Säure ⟵ Benzidin ⟶ J-Säure.

Als Beispiele des Typus II stellten wir dar

α-Naphtylamin ⟶ J-Säure ⟶ J-Säure und

Dehydro-thio-toluidin ⟶ J-Säure ⟶ J-Säure.

Dass wir gerade diese drei Farbstoffe verglichen, hat den Grund, dass die andern Variabeln nahezu gleich sind. Die Molekulargewichte (728, 687, 784) und die Atomzahlen (72, 66, 74) liegen in derselben Grössenordnung; auch der Sulfonierungsgrad[6]) ist nahezu derselbe,

[1]) Der Ausdruck „primär" wird in einigen Lehrbüchern sowohl für diesen Typus wie auch für die Kombination einer doppelt kuppelnden Komponente (z. B. Resorcin) mit 2 Mol Diazoverbindung gebraucht; andere Werke bezeichnen nur den letzteren Typus als primär.

[2]) 6. Auflage.

[3]) Sulfoncyanin und Naphtylaminschwarz.

[4]) Diaminblau RG und zwei Sorten Diaminogenblau. Inzwischen sind allerdings noch weitere Beispiele hinzugekommen.

[5]) Man kann sie meist nur nach der Lage der Auxochrome oder auf Grund technischer Erfahrung angeben.

[6]) Der Sulfonierungsgrad kann definiert werden entweder als Gewicht sämtlicher SO_3Na-Gruppen × 100/Molekulargewicht oder als Atomzahlen sämtlicher SO_3Na-Gruppen × 100/Atomzahl der Molekel; nach ersterer Berechnung beträgt er für diese drei Farbstoffe 28,3; 30,0; 26,3.

da alle Molekeln zwei Sulfogruppen tragen. Eine absolute Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erzielen, wenn man nicht isomere Farbstoffe nehmen will, was eben vermieden werden sollte. Das Ergebnis geht aus Tabelle IV hervor.

Tabelle IV.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität
J ← Benzidin → J	braunviolett	11	0,5	10,5	50	10	40
α-Naphtylamin → J → J	blauviolett	32	3	29	39	7	32
DT → J → J	rotbraun	35	3	32	83	7	76

Ergebnis: Auch die beiden letzteren Farbstoffe sind ausgesprochen substantiv; bei den Versuchen ohne Glaubersalz werden sie sogar dreimal so stark adsorbiert wie der Benzidinfarbstoff. In Gegenwart von Glaubersalz ist die Affinität von Naphtylamin → J → J etwas geringer als beim Benzidinfarbstoff bzw. der Einfluss des Salzes ist weniger eingreifend. Der Farbstoff Dehydro-thio-toluidin → J → J ist dagegen auch hier viel substantiver als der Benzidinfarbstoff; er ist mit einem Aufziehvermögen von 83 und einer Affinität von 76 der substantivste[1]) Farbstoff, den wir bis jetzt geprüft haben. Er wird auch bedeutend stärker adsorbiert als Kongorot. Seine Diffusion zeigt mit 1 mm nach 24 Stunden den erwarteten sehr geringen Wert (Kongorot 4 mm). Der Naphtylaminfarbstoff diffundiert merklich rascher (7 mm).

Demnach hat also die Kupplungsrichtung (Pfeilrichtung) an sich keinen massgebenden Einfluss auf die Eigenschaften; die Nicht-substantivität der meisten sekundären Disazofarbstoffe ist auf andere Ursachen zurückzuführen.

Nun kann man bei unseren substantiven Farbstoffen des Typus II und den paar technisch bekannten immer noch sagen, dass Substantivität nur dann vorhanden sei, wenn R_2 eine Naphtalinkomponente ist. Es schien daher weiter erforderlich, auch sekundäre Disazofarbstoffe mit einem Benzolkern als Mittelkomponente (R_2 = Anilin oder eines seiner Derivate) durchzuprüfen, weil hier nach der Literatur anscheinend nirgends Substantivität vorkommt. Dies führte zum Studium der Biebricher Scharlach-Reihe.

Zum Schlusse dieses Abschnitts geben wir in Tabelle V noch den Überblick über die Diffusionsgeschwindigkeit der bisher besprochenen Farbstoffe, einschliesslich einiger bekannter Standardfarbstoffe.

[1]) Es sei darauf hingewiesen, dass wir hier Komponenten haben, die auch in andern Fällen als „günstig" gelten. Es sollen daher noch weitere Beispiele mit andern Komponenten geprüft werden.

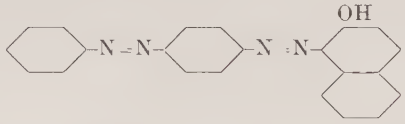
Tabelle V.

Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
	5 Std.	24 Std.	48 Std.
Methylviolett 5 BO	10	19	22
Erika B	5	14	16
Kongorot (rein)	1,5	4	5
DTS → J	4,5	10	14
DTS → M . . .	5	9,5	13
DTS → γ . . .	4,5	9	12
DTS → S . . .	3,5	8,5	11
DTS → B . . .	4	8,5	12
A^s → A → J . .	3,5	8	13
A^s → A → M .	6	13	19

Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
	5 Std.	24 Std.	48 Std.
A^s → A → γ .	5	12	18
A^s → A → S .	4	9,5	14
A^s → A → B .	3	8	10
Benzidin → 2 J .	1,5	4	5
Benzidin → 2 M.	0,5	1	1,5
Benzidin → 2 γ .	1,5	3	4
Benzidin → 2 S .	0,5	1,5	1,5
Benzidin → 2 B.	1	2,5	3,5
Naphthylamin → J → J	3	7	10
DT → J → J .	0,5	1	1,5

III. Die Gruppe des Biebricher Scharlach.

Im Jahre 1879 stellte *R. Nietzki*[1]) fest, dass diazotiertes[2]) Amino-azobenzol mit β-Naphtol und seinen Sulfosäuren gekuppelt werden kann, und entdeckte so das „Biebricher Scharlach", das seither als Schulbeispiel für sekundäre Disazofarbstoffe $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3$ gebraucht wird. Der sulfofreie Farbstoff



fällt wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser ausser Betracht; von den wasserlöslichen Sulfosäuren werden einzelne als rote saure Wollfarbstoffe technisch gebraucht.

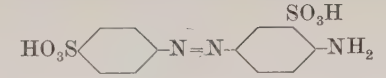
Diese Gruppe interessierte uns zunächst in der Hinsicht, unter diesen Wollfarbstoffen nach eventuellen Beispielen für „Baumwollaffinität" zu suchen. Doch erwies sie sich weiter als geeignetes Feld, um den Einfluss von Zahl und Stellung der Sulfogruppen auf Löslichkeit, Viskosität, Diffusion und somit auf die Dispersitätsverhältnisse zu prüfen. Es handelt sich also teils um isomere, teils um „sulfohomologe" Farbstoffe. Die Grundmolekel bleibt dabei dieselbe, Molekulargewicht und Atomzahl variieren jeweils nur mit der Zahl der Sulfogruppen.

Präparativ gingen wir so vor, dass wir Amino-azobenzol, Amino-azobenzol-p-sulfosäure (Formel II) und Amino-azobenzol-disulfosäure (Formel III) diazotierten und mit 2-Naphtol, 2-Naphtol-6-

[1]) B. **13**, 800, 1838 (1880).

[2]) Die Diazotierung war schon von *Kekulé* beobachtet und von *Caro* und *Schraube* näher studiert worden; B. **10**, 2230 (1877).

sulfosäure (*Schäffer*-Säure), 2-Naphtol-3,6-disulfosäure (R-Säure) und 2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure in allen möglichen Kombinationen kuppelten.

III 

So entstanden 11 Farbstoffe, die als Natriumsalze umkrystallisiert wurden.

Eine gewisse Einseitigkeit in der Wahl der Schlusskomponente, die noch mehr Isomeriefälle bieten könnte, soll durch weitere Untersuchungen behoben werden.

Zwecks kürzerer Bezeichnung sind in den Tabellen die drei Grundkomponenten des Farbstoffs (Anilin → Anilin → Naphtol) mit den Anfangsbuchstaben wiedergegeben und die Zahl und Verteilung der Sulfogruppen durch einen oder mehrere Indices ^{s} angedeutet. $A^{s} \rightarrow A^{s} \rightarrow N^{sss}$ bedeutet also Amino-azobenzol-disulfosäure gekuppelt mit Naphtol-trisulfosäure.

Die Adsorptionsversuche (Färbeversuche) mit Baumwolle wurden unter gleichen Bedingungen wie früher ausgeführt. Dabei musste nur der Farbstoff $A \rightarrow A \rightarrow N^{s}$ wegen zu geringer Löslichkeit weggelassen werden. Die Versuche sind, zugleich mit den übrigen gemessenen Eigenschaften, in Tabelle VI, S. 115 wiedergegeben.

Ergebnisse: Von den 10 untersuchten Farbstoffen sind 9 (d. h. alle ausser Nr. 2) ausgesprochen nicht substantiv, wie aus den geringen Werten für Aufziehvermögen und Affinität ohne oder mit Glaubersalz hervorgeht. Die Affinitäten liegen zwischen 0 und 6,5. Der schwerstlösliche unter den hinreichend löslichen Farbstoffen (Nr. 3) erreicht ein wenig höhere Aufziehwerte (10,3 bzw. 12%), was durch erhöhte Abziehbarkeit wieder kompensiert wird, im Sinne der eingangs aufgestellten Behauptung, dass diejenige Adsorption, die nur durch Schwerlöslichkeit erzielt wird, stark reversibel ist, d. h. durch starke Abziehbarkeit des Farbstoffs weitgehend wieder aufgehoben wird.

Im Gegensatz zu diesen 9 Beispielen finden wir nun in der Tabelle einen vereinzelten Farbstoff $A^{s} \rightarrow A \rightarrow N$ (Nr. 2), der ausgesprochen stark adsorbiert wird und damit völlig aus der Reihe herausfällt. Ohne Glaubersalz ziehen schon 41%, mit Glaubersalz 52% auf. Auch die Haftfestigkeit ist ordentlich, soweit man dies von einem substantiven Farbstoff verlangen kann, indem nach der Abziehprobe mit heissem Wasser noch 37 bzw. 39% auf der Faser bleiben. Damit gehört der Farbstoff in die Reihe der regulären substantiven Farbstoffe[1]).

[1]) Dies wurde bisher anscheinend nirgends erwähnt. Dass der Farbstoff technisch nicht für Baumwolle gebraucht wird, beruht auf mangelhaftem Egalisiervermögen, unschöner Nuance und der Tatsache, dass gerade im Rot eine grosse Anzahl besserer Farbstoffe zur Verfügung stehen. Nachträglich fanden wir einen Hinweis von *H. E. Fierz* (Künstliche organische Farbstoffe, S. 140), dass deutliches Färbevermögen für Baumwolle auch bei Croceinscharlach 3 B auftritt.

Tabelle VI.

Nr.	*Schultz-Lehmann* Nr.	Farbstoff	Zahl der Sulfo-Gruppen	Mol.-Gew.	Atom-Zahl	ohne Glaubersalz			mit Glaubersalz			Löslichkeit: 100 g Lsg. enthalten
						Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität	
1	536	A → A → N^s	1	454	47	—	—	—	—	—	—	0,02 g
2	562	A^s → A → N	1	454	47	41,5	4	37,5	52	13	39	viskos
3	537	A → A → N^{ss}	2	556	51	10	5	5	12	5,5	6,5	0,35 g
4	565	A^s → A → N^s	2	556	51	3	2	1	11	10	1	> 27 g
5	569	A^s → A^s → N	2	556	51	6	2,5	3,5	8	4	4	leicht löslich, konz. Lsg. etwas viskos
6	538	A → A → N^{sss}	3	658	55	3,5	1,5	2	4,5	2,5	2	8,4 g
7		A^s → A → N^{ss}	3	658	55	2,5	1,5	1	7,2	4,2	3	3,55 g
8		A^s → A^s → N^s	3	658	55	3	2	1	5	3	2	ca. 20 g
9		A^s → A → N^{sss}	4	760	59	1	1	0	1	1	0	ca. 15 g ?[1]
10	573	A^s → A^s → N^{ss}	4	760	59	2	2	0	3	3	0	ca. 10 g
11		A^s → A^s → N^{sss}	5	862	63	0,7	0,7	0	1	1	0	ca. 20 g ?[1]

[1]) Es scheint beim Schütteln mit Wasser ein Hydrat zu krystallisieren. Eine Filtration lässt sich nicht ausführen, die höheren Zahlen sind nur Schätzungen.

Man muss nun nach dem Grund für diese Ausnahme fragen; in der Tat halten wir gerade das Studium solcher Ausnahmefälle für nützlich zur Lösung des Problems. Molekulargewicht (454) und Atomzahl (47) kommen hier als Gründe für die starke Adsorption nicht in Betracht, da der Farbstoff mit diesen Werten am unteren Ende der Reihe steht. Da er unter den untersuchten Beispielen die einzige Monosulfosäure ist (die andere Monosulfosäure war viel zu wenig löslich zur Untersuchung), steht hier die Bedeutung der Löslichkeit wieder zur Diskussion. Wir haben daher die Farbstoffe auf ihre Löslichkeit untersucht und die Zahlen, soweit sie sich ermitteln lassen, in der Tabelle VI angegeben.

Die Löslichkeit eines Farbstoffs ist nur dann leicht zu bestimmen, wenn eine Trennung der Lösung vom überschüssigen Bodenkörper gut möglich ist. Bei vielen Farbstoffen, insbesondere solchen, welche sich dem kolloiden Gebiet nähern, ist die Bestimmung schwer und oft illusorisch, weil dicke tieffarbige Pasten entstehen, bei denen keine Filtration möglich ist. Auch kann man schwer erkennen, ob solche dickflüssige Lösungen überhaupt klar sind oder suspendierte Teilchen enthalten. So wird beispielsweise die Löslichkeit von Kongorot ausserordentlich verschieden angegeben[1]). Auch *L. Pelet-Jolivet*[2]) weist auf die Unsicherheit solcher Bestimmungen hin.

Wir strebten daher nicht nach grosser Genauigkeit, suchten aber wenigstens gröbere Täuschungen auszuschalten. Wir bestimmten daher die Löslichkeit einfach bei Zimmertemperatur (25°), indem wir überschüssiges Farbstoffpulver mit Wasser eine Stunde auf der Maschine schüttelten, filtrierten und gewogene Mengen Lösung zur Trockne verdampften; Schlusstemperatur 110°. Auf Erwärmen wurde bei der Auflösung verzichtet, weil manche von diesen Farbstoffen schon bei Zimmertemperatur eine sehr grosse Löslichkeit zeigen, und weil es fraglich ist, ob aus heiss dargestellten Lösungen der Überschuss beim Erkalten richtig auskrystallisiert.

So liessen sich die schwerer löslichen unter den genannten Farbstoffen ziemlich genau prüfen, bei den leichter löslichen geht so viel Farbstoff in Lösung, dass dieselbe dickflüssig wird. In einzelnen Fällen konnte man sie wenigstens durch Baumwollfilter saugen, über Nacht stehen lassen und von einem eventuell vorhandenen Bodensatz abpipettieren. In andern Fällen war auch das nicht möglich, bisweilen schienen Hydrate zu krystallisieren; die Zahlen sollen daher nur qualitativ gewertet werden.

Der allgemeine Vergleich ergibt für unsere Beispiele folgende Tatsachen:

Die Stellung der Sulfogruppe ist sehr wesentlich. Vergleicht man Beispiele mit gleicher Zahl an Sulfogruppen, so haben Sulfogruppen in den Anilinkernen (d. h. in der Amino-azobenzol-Komponente) weit grösseren Einfluss auf die Löslichkeit als in der Naphtolkomponente[3]).

$A^s \rightarrow A \rightarrow N$ sehr leicht löslich	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N$ sehr leicht löslich
$A \rightarrow A \rightarrow N^s$ sehr schwer löslich	$A \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$ schwer löslich (0,35%)

$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$ sehr leicht löslich (20%)

$A \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$ nur zu 8,4% löslich.

[1]) Vgl. die Literatur in der Diss. *W. Overbeck*, Göttingen 1926.

[2]) Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 13.

[3]) Die von uns benutzte *Schäffer*-Säure ist als Natriumsalz an sich schon als ziemlich schwer löslich bekannt, aber schon das nächste „Sulfohomologe", die R-Säure, ist leicht löslich. Immerhin ist eine Erweiterung durch Verwendung anderer Naphtolmonosulfosäuren erwünscht.

Was die Anzahl der Sulfogruppen betrifft, so pflegt im allgemeinen mit steigender Zahl die Wasserlöslichkeit zuzunehmen. Diese Erfahrung gilt bei den vorliegenden Beispielen nur in groben Zügen und wird durch einige Beispiele durchbrochen. In der folgenden Aufzählung nimmt z. B. mit steigender Zahl der Sulfogruppen die Löslichkeit ab, was insofern bemerkenswert ist, als Beispiel 8 und 10 neben neuen Sulfogruppen auch die Gruppen von No. 4 unverändert enthalten.

Nr. 4, Disulfosäure $A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$, zu 27% löslich
Nr. 8, Trisulfosäure $A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$, zu 20% löslich
Nr. 10, Tetrasulfosäure $A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$, zu ca. 10% löslich.

Grosses Gewicht möchten wir indes nicht auf diese Unterschiede legen, da sie auch von der Krystallisationsfähigkeit der Hydrate abhängen dürften.

Fassen wir speziell die Löslichkeit des einzigen substantiven Farbstoffs Nr. 2 ($A^s \rightarrow A \rightarrow N$) ins Auge, so zeichnet er sich durch sehr gute (nicht genau bestimmbare) Löslichkeit aus, wird aber darin von andern (nicht substantiven) Beispielen noch übertroffen. Auch sollte seine Leichtlöslichkeit nach den eingangs angeführten Meinungen eher ein Hindernis für die Substantivität sein. Wir glauben daher, den Löslichkeitszahlen an sich hier keine entscheidende Bedeutung zumessen zu können; der Grund für die gute Adsorption muss vielmehr in der Qualität der Lösung liegen.

In der Tat fällt der Farbstoff schon beim Auflösen durch seine Viskosität auf. Wir führten daher von allen Farbstoffen in entsprechend verdünnterer (d. h. einprozentiger) Lösung Bestimmungen der relativen Viskosität aus, bezogen auf Wasser = 1, indem wir die bekannte Formel zugrunde legten

$$\eta_{\text{rel.}} = \frac{t \cdot s}{t_o \cdot s_o}$$

t = Durchlaufszeit der Farbstofflösung,
t_0 = Durchlaufszeit des Wassers,
s = spez. Gewicht der Farbstofflösung,
s_0 = spez. Gewicht des Wassers bei gleicher Temperatur.

Selbstverständlich wurden die Lösungen unter gleichen Bedingungen hergestellt und die Viskositäten zu gleichen Zeiten nach erfolgter Auflösung bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle VII, S. 118.

Die Wiederholung der Bestimmungen nach verschiedenen Zeiten sollte Aufschluss über die Viskositätszunahme mit der Zeit geben. Diese Zunahme ist überall erkennbar, aber relativ klein. Einzelheiten darüber vergl. in der Diss. *A. Zimmermann*, Basel 1931.

Ergebnis: Vergleicht man die Viskosität beispielsweise nach 24 Stunden, so zeigen von den neun Farbstoffen, deren Löslichkeit die Herstellung einprozentiger Lösungen gestattete, acht keine nennenswerte Erhöhung indem ihre relative Viskosität zwischen 1,01 und 1,03 schwankt. Es liegen normale hochdisperse Lösungen vor, was mit ihrer mangelhaften Adsorption an Baumwolle übereinstimmt.

Tabelle VII.

Relative Viskosität der 1-proz. Lösungen bei 23,5°. Durchlaufszeit von Wasser: 80,68 Sek.

Nr.	Farbstoff	Durchlaufszeit in Sek. nach			Rel. Viskosität nach		
		24 Std.	48 Std.	12 Tagen	24 Std.	48 Std.	12 Tagen
2	$A^s \rightarrow A \rightarrow N$	127	132,5	135,2	1,58	1,65	1,68
4	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$	82,2	83,2	83,8	1,02	1,03	1,04
5	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N$	82,6	82,6	83,2	1,03	1,03	1,03
6	$A \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	82	82,6	82,8	1,02	1,03	1,03
7	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$	82	82,7	86,2	1,02	1,03	1,08
8	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$	81	82	82,4	1,01	1,02	1,02
9	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	82,4	83	83,4	1,03	1,03	1,04
10	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$	80,8	81,9	82,6	1,01	1,02	1,03
11	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{sss}$	82,8	83,4	83,8	1,03	1,04	1,04

Nur der substantive Farbstoff Nr. 2 zeigt mit 1,58 eine wesentliche Erhöhung der relativen Viskosität (Durchlaufszeit 127 Sek. gegen Wasser mit 80,68 Sek.); dies weist auf kolloide Dispersität hin.

Um dies weiter zu bestätigen, wurde noch die Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte gemessen. Zum Vergleich sind auch hier die Werte der Standardfarbstoffe Methylviolett (hochdispers) und Kongorot (kolloid) angegeben. Vgl. Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Nr.	Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
		5 Std.	24 Std.	48 Std.
	Methylviolett . . .	10	19	22
	Kongorot	1,5	4	5
2	$A^s \rightarrow A \rightarrow N$	0	0	0,5
3	$A \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$	6	11	19
4	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$	5,5	17	20
5	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N$	6	13	17
6	$A \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	8	16	26
7	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$	6,5	17	23
8	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$	8	12	17
9	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	8	17	26
10	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$	8	17	22
11	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{sss}$	9	17	26

Ergebnis: Nach 24 stündigem Belichten betragen für die meisten Farbstoffe die Diffusionswerte 11 bis 17 mm, liegen also in dem für kolloidgrosse Farbstoffe üblichen Gebiet. Nur der sulfanilsaure Farbstoff Nr. 2 fällt als Kolloid wieder aus der Reihe heraus, wenn seine Diffusion praktisch gleich Null ist.

Wenn wir zum Schluss zu einer unserer Problemstellung eine Erklärung versuchen, warum gerade der Farbstoff $Ar \rightarrow A \rightarrow N$ zu kolloider Dispersion neigt, so kann dies auf Grund des vorliegenden Materials nur mit Vorsicht geschehen. Kolloider Charakter kann bedeuten

1. auf Anwesenheit von Makromolekeln oder Eukolloiden im Sinne von *H. Staudinger*. In der Farbstoff-Gruppe sind die Molekeln aber viel zu klein, so dass diese Möglichkeit hier entfällt.

2. auf Hydratation,

3. auf Assoziation kleinerer Molekeln zu grösseren Komplexen.

Die beiden letzteren Argumente können in Betracht kommen. Hydratation ist wohl bei den meisten wasserlöslichen Substanzen anzunehmen, sie dürfte bei Farbstoffen in der Regel eine Eigenschaft der Sulfogruppe sein. Dann sollte sie aber bei Polysulfosäuren erst recht auftreten und scheint in der Tat auch einzutreten, doch sind diese hier, wie auch in gewissen andern Fällen, nicht kolloid, so dass dieses Argument im vorliegenden Falle nicht das Wesentliche trifft[1]).

Eher sonnen wir die Assoziation der Einzelmolekeln, wie sie z. B. *E. Abderhalden* und *J. Heimann*[2]) bei relativ kleinen Polypeptiden nachgewiesen haben, als essentiell betrachten. Die zweisulfo-Sulfogruppe am Ende der Molekel könnte ein stärkeres Dipolmoment[3]), und damit vielleicht die Assoziationsneigung der Hintereinanderschaltung zu Ketten von kolloiden Dimensionen begünstigen. Sulfosäuren sind in diesem Sinne allerdings noch nicht physikalisch untersucht, doch hat die Sulfogruppe bekanntlich grosse Ähnlichkeit mit der Nitrogruppe, die nach *P. Debye*[4]) besonders starke Dipolmomente hervorruft. Auch ist bekannt, dass Dipole zur Assoziation neigen und sich vielfach

---

[1]) Es gibt einige auch kolloidale, nur Teilmolekeln enthaltende Farbstoffe, die [illegible]

[2]) Auch aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von *H. Staudinger* und *R. Nodzu* geht hervor, dass der Einfluss der Hydroxylgruppe z. B. auf die Viskosität [illegible] ist, wie man bisher annahm. Helv. **13**, 1350 (1930).

[3]) B. **63**, 1985 (1930).

[4]) P. Debye möchte [illegible] Zusammenhang [illegible] Dipolmoment [illegible] Wegner und K. M. Wolff, Zschr. f. Pflanzenernährung (A) **14**, 335 (1929).

[5]) Polare Molekeln. Leipzig 1929, besonders S. 58. Auch Wo. Ostwald hat die Assoziation seiner Farbstoffe untersucht und weist auch auf die bisherige Literatur hin; vgl. Koll. Z. **45**, 56, 114, 331 (1928).

durch Adsorbierbarkeit von den nicht polaren oder weniger polaren Molekeln unterscheiden.

Diese Anschauungen gedenken wir nun an weiterem Material nachzuprüfen und möchten sie vorläufig nur als Arbeitshypothese betrachten. Sie dürfte auch nur für bestimmte Fälle von der Art des vorliegenden in Betracht kommen; auf andere Fälle, wie z. B. die Benzidinfarbstoffe, erscheint sie zunächst nicht ohne weiteres übertragbar. Wahrscheinlich gibt es eben mehrere Faktoren, die auf die Assoziationsfähigkeit eines Stoffes von Einfluss sind. Vielleicht ist das ganze Problem von ähnlicher Kompliziertheit wie die vielfach untersuchten Beziehungen zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung, bei denen man auch nur auf begrenzten Gebieten Erfolge erzielt hat.

Einen andern Standpunkt, der uns allerdings weniger einleuchtend erscheint, wollen wir nur kurz skizzieren; er greift wieder mehr auf die Löslichkeitsfrage zurück. Man kann von der Tatsache ausgehen, dass die höheren Sulfosäuren unserer Tabelle die Affinität Null haben, und dass von den Monosulfosäuren die eine ($A \rightarrow A \rightarrow N^s$) sehr schwerlöslich ist, während die andere ($A^s \rightarrow A \rightarrow N$) etwa tausendmal leichter, aber kolloid löslich ist. Man könnte nun sagen: beide Monosulfosäuren sind im Prinzip schwerlöslich, die eine hat aber ein grosses Zerteilungsvermögen und dispergiert sich zu Kolloidteilchen, ohne echt gelöst zu werden. Diese Auffassung würde also die Kolloidlöslichkeit in Parallele zur Schwerlöslichkeit bringen, doch bestehen erhebliche Bedenken gegen eine solche Auffassung.

Die substantiven Farbstoffe der Technik scheinen im Durchschnitt eher den niederen Sulfonierungsstufen anzugehören, doch ergab eine statistische Berechnung der Sulfonierungsgrade von typischen Baumwollfarbstoffen noch kein durchwegs überzeugendes Bild. Die technischen Angaben sind auch nur cum grano salis theoretisch verwertbar, da sie sich nur auf salzhaltige Farbflotten beziehen. Im salzfreien Bade ist aber die Adsorbierbarkeit sehr verschieden; manche technische substantive Baumwollfarbstoffe wie Diaminblau 2 B ziehen ohne Salz fast gar nicht auf.

Anhang: Die Farbreaktion der Biebricher Scharlach-Gruppe mit konz. Schwefelsäure.

Schon *R. Nietzki*[1]) beobachtete, dass sich die Stellung der Sulfogruppe in den verschiedenen Arten des Biebricher Scharlach durch charakteristische Färbungen in konz. Schwefelsäure äussert. Wir konnten an unseren sämtlichen Beispielen die Ergebnisse in der Form bestätigen, wie sie *Möhlau* und *Bucherer*[2]) angeben:

1. Sulfogruppen im Naphtolkern bewirken violette Lösung in konz. Schwefelsäure,
2. Sulfogruppen in der Amino-azobenzol-Komponente bewirken grüne Lösung,
3. Sulfogruppen im Naphtol und Amino-azobenzol bewirken blaue Lösung.

Wahrscheinlich beruhen derartige Färbungen auf Salzbildung bzw. Addition der Schwefelsäure an bestimmte Gruppen. *D. Vorländer*[3]) hat in anderem Zusammenhang

[1]) B. **13**, 800 (1880).
[2]) Farbenchemisches Praktikum, 3. Aufl., S. 164.
[3]) *D. Vorländer, W. Zeh* und *H. Enderlein*, B. **60**, 852 (1927).

darauf hingewiesen, dass Produkte mit der Gruppe —N=N—Ar in konz. Schwefelsäure blaue Lösungen, solche mit der Gruppe =N—NH—Ar hingegen grüne Lösungen bilden. Wenn wir annehmen, dass die Schwefelsäure ihren Einfluss auf den nicht sulfonierten Teil der Molekel erstreckt, könnte man im Fall 2 auf Bildung der Hydrazonform am Naphtol schliessen, derart dass die Schwefelsäure die Bildung dieser stärker basischen Form begünstigt. Bemerkt sei noch, dass der Farbstoff ohne Sulfogruppen ebenfalls eine Grünfärbung gibt, also nach Fall 2 reagiert. Demnach sind die Sulfogruppen wahrscheinlich gar nicht direkt an der Färbung beteiligt, sondern sind — in abstossendem Sinn — nur massgebend für den Ort, an dem die Schwefelsäure angreift.

Der Direktion der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern besten Dank.

Experimenteller Teil.

A. Präparative Darstellung der Farbstoffe.

Alle Farbstoffe wurden als Natriumsalze isoliert. Im folgenden sind nur einzelne Beispiele näher ausgeführt; die vollständigen Angaben finden sich in der Diss. *A. Zimmermann*, Basel, 1931.

Farbstoff aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure und γ-Säure.

0,1 Mol freie Amino-azobenzol-p-sulfosäure (Formel II) bzw. 33,4 g eines 84-proz. Produkts wurden in 500 cm³ Wasser und 4,2 g Natriumhydroxyd warm gelöst und nach erfolgter Kühlung mit Eis, bei der das Natriumsalz teilweise krystallisierte, mit 7,5 g Natriumnitrit versetzt. Unter gutem Rühren gab man 10-proz. Salzsäure in kleinen Anteilen bis zur kongosauren Reaktion hinzu, wobei sich die Diazoverbindung ausschied. Nach dreistündigem Rühren bei 0° wurde diese abgesaugt und in 250 cm³ Wasser suspendiert.

Die Suspension gab man bei 0° unter gutem Rühren innerhalb 30 Min. portionenweise zur Kupplungslösung, die durch Auflösen von 0,1 Mol γ-Säure (2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure) oder 29,9 g eines 80-proz. Präparates in 350 cm³ Wasser und 15 g wasserfreiem Natriumcarbonat bereitet war. Es schied sich der violettblaue Farbstoff aus. Nach weiterem einstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde die gesamte Flüssigkeit in einer Porzellanschale unter Zusatz von 800 cm³ heissem Wasser bei 80° gelöst und mit 1200 cm³ heisser gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen.

Nach Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt, der Filterkuchen in einem Liter heissem dest. Wasser gelöst und nach Zusatz von 600 cm³ kochendem Alkohol rasch durch ein Faltenfilter gegossen. Durch Einstellen in heisses Wasser wurde die Abkühlung verlangsamt. Nach dem Erkalten wurde der gut krystallisierte Farbstoff abgesaugt und ein zweites Mal in gleicher Weise mit weniger Lösungsmittel umkrystallisiert. Er wurde auf dem Wasserbad getrocknet, pulverisiert und bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Titration mit Titantrichlorid ergab einen Reingehalt von 94,8%.

Das dunkelblaue Pulver löst sich in Wasser mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau, nach Eingiessen in Wasser gelb.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure und S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure) wurde analog mit je 0,1 Mol der Ausgangsmaterialien dargestellt. Zur ersten Umkrystallisation wurden 2 l Wasser und 1,8 l Alkohol gebraucht, zur zweiten 300 cm³ Wasser und 500 cm³ Alkohol. Beim Erkalten entstand ein gut filtrierbarer Krystallbrei, der nach dem Trocknen auf Grund der Titration mit Titantrichlorid einen Reingehalt von 94,8% zeigte. Dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das in Wasser mit rotvioletter Farbe löslich ist. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig blau, beim Eingiessen in Wasser blaustichig rot.

Der analoge Farbstoff mit J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) konnte nicht in gleicher Weise umkrystallisiert werden. Der Filterkuchen wurde daher in warmem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen, worauf diese Reinigung nochmals wiederholt wurde. Durch Erhitzen auf 110° wurde das Ammoniumcarbonat vollständig vertrieben. Der Reingehalt betrug 92,8%. Dunkles Pulver, in Wasser rotviolett löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist grünstichig blau, nach Eingiessen in Wasser violett.

Der Farbstoff mit M-Säure (1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) konnte aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert werden; er war 92,3 proz. Dunkles Pulver, in Wasser violett löslich, in konz. Schwefelsäure rein blau, nach Eingiessen in Wasser gelb.

Der analoge Farbstoff mit B-Säure (6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure) ist bereits beschrieben[1]).

Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure).

0,05 Mol Benzidin wurden tetrazotiert[2]) und bei 0° innerhalb 20 Min. unter gutem Rühren in eine Lösung von 0,1 Mol S-Säure in 350 cm³ Wasser und 30 g calc. Natriumcarbonat eingetragen. Der entstehende violette Farbstoff blieb grösstenteils in Lösung. Er wurde noch drei Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und bei 80° mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach dem Erkalten war der Farbstoff vollständig ausgefallen und gut filtrierbar. Da er aus wässrigem Alkohol nicht krystallisierte, wurde er mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und diese Reinigung wiederholt. Nach dem Trocknen bei 110° zeigte er einen Reingehalt von 97,7%.

Dunkles Pulver, in Wasser blau löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau, nach Eingiessen in Wasser blaustichig violett.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff mit γ-Säure (Diaminschwarz RO) fiel bei der Kupplung aus und konnte direkt abgesaugt werden. Nach zweimaligem Umfällen mit Ammoniumcarbonat und Trocknen zeigte er den Reingehalt von 93,7%.

Der Farbstoff mit M-Säure schied sich bei der Kupplung fast vollständig ab. Er liess sich aus Wasser-Alkohol umkrystallisieren und war 86,7-proz. Messingglänzendes dunkles Pulver, in Wasser violett löslich; in Schwefelsäure rein blau, nach Eingiessen in Wasser rotstichig violett.

Der Farbstoff mit J-Säure (Oxaminviolett) schied sich ebenfalls direkt ohne Salzzusatz ab; er wurde 85,5-proz. erhalten.

Der Farbstoff mit B-Säure ist schon beschrieben[3]).

Farbstoff aus Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure und S-Säure.

16,85 g (0,05 Mol) umkrystallisiertes Ammoniumsalz der DTS wurden unter Zusatz von 2,5 g Natriumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gelöst und unter Rückfluss bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Nach Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, auf 0° gekühlt und mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure angesäuert, wobei die freie DTS ausfiel. Sie wurde mit 4 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser innerhalb von zwei Stunden zwischen 0 und 12° diazotiert, die Diazoverbindung abgesaugt und in 200 cm³ Eiswasser suspendiert. Die eiskalte Suspension wurde in 30 Min. in eine Kupplungslösung aus 18,7 g 64-proz. S-Säure (0,05 Mol), 30 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser eingetragen. Es fiel ein violettroter Farbstoff aus, der noch eine Stunde gerührt und über Nacht stehen gelassen wurde.

---

[1]) Helv. **13**, 761 (1930).

[2]) *H. E. Fierz*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 119.

[3]) Helv. **13**, 762 (1930).

Da der Farbstoff schwer filtrierbar war, wurde er auf 80° erwärmt und mit dem gleichen Volum heisser Kochsalzlösung versetzt, worauf er sich beim Erkalten in gut filtrierbarer Form ausschied. Er wurde nach dem Absaugen in warmem Wasser gelöst, filtriert, mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und diese Reinigung wiederholt.

Dunkles, metallisch glänzendes Pulver, in Wasser bordeaux-rot löslich, in Schwefelsäure braunrot, nach Eingiessen in Wasser braun.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff aus DTS und γ-Säure war direkt abfiltrierbar; er wurde in 400 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 400 cm³ kochendem Alkohol versetzt und durch ein Faltenfilter gegossen; bei langsamem Erkalten krystallisierte der Farbstoff aus. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens und Trocknen bei 110° war er 81-proz.

Dunkel rotbraunes Pulver, in Wasser braunrot löslich; die Lösung in Schwefelsäure ist bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orangerot.

Der Farbstoff aus DTS und J-Säure verhielt sich genau wie der vorige; er zeigte einen Reingehalt von 93,7%. Dunkel rotbraunes Pulver, wässrige Lösung orange, Lösung in Schwefelsäure bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orange.

Der Farbstoff aus DTS und M-Säure liess sich ebenfalls nach der gleichen Methode reinigen; er war 96,8-proz. Dunkles Pulver, wässrige Lösung braunstichig rot; die Lösung in Schwefelsäure ist bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orange.

Der Farbstoff aus DTS und B-Säure ist schon veröffentlicht[1]).

Disazofarbstoff α-Naphtylamin → J-Säure → J-Säure.

14,3 g (0,1 Mol) α-Naphtylamin wurden nach *H. E. Fierz*[2]) diazotiert und innerhalb 20 Min. bei 0° in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 26 g J-Säure, 20 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser bereitet war. Hierbei schied sich der rote Mono-azofarbstoff Naphtylamin→J-Säure aus. Er wurde noch drei Stunden bei 0° bis 20° gerührt und dann auf 60° erwärmt, wobei er wieder in Lösung ging. Nach Zusatz von 500 cm³ heisser Kochsalzlösung krystallisierte der Farbstoff beim Erkalten schön aus und liess sich gut absaugen. Er wurde in einem Liter kochendem Wasser gelöst und mit 500 cm³ Kochsalzlösung ausgesalzen; die Ausbeute an trockenem Präparat betrug 25 g. Der Mono-azofarbstoff färbt Baumwolle in einem stumpfen blaustichigen Rot, wird aber durch heisses Wasser stark abgezogen.

Zur Verwandlung in den Disazo-farbstoff wurden 20,75 g dieses Farbstoffs (0,05 Mol) in 400 cm³ kochendem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 55 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei die braunviolette Farbsäure ausfiel. Sie wurde mit 3,5 g Natriumnitrit innerhalb zwei Stunden bei 0° diazotiert und mit einer eiskalten Lösung von 13 g 92-proz. J-Säure (0,05 Mol) in 150 cm³ Wasser und 15 g wasserfreiem Natriumcarbonat gekuppelt. Der violette Disazofarbstoff fiel aus. Nach längerem Rühren wurde auf 60° erwärmt und erkalten gelassen, worauf sich der Farbstoff ohne weiteres absaugen liess. Er wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und zeigte einen Reingehalt von 93%.

Schwarzes Pulver, in Wasser rotstichig violett löslich; die Lösung in Schwefelsäure ist grünlich blau, nach Eingiessen in Wasser violett. Der Farbstoff ist substantiv und färbt Baumwolle blauviolett.

Disazofarbstoff aus Dehydro-thio-toluidin → J-Säure → J-Säure.

24 g aus Eisessig umkrystallisiertes Dehydro-thio-toluidin (0,1 Mol) wurden fein pulverisiert und diazotiert[3]). Die Diazolösung wurde bei 0° innerhalb 5 Minuten in eine

[1]) Helv. **13**, 761 (1930).

[2]) Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 118.

[3]) Analog den Literaturangaben über die Diazotierung des Dehydro-thio-xylidins, Frdl. **3**, 762.

Kupplungslösung aus 26 g 92-proz. J-Säure, 20 g calc. Natriumcarbonat und 300 cm³. Wasser eingegossen, wobei sich der rote Mono-azofarbstoff DT—➔J-Säure abschied. Er liess sich ohne weiteres absaugen und aus 750 cm³ heissem Wasser und 750 cm³ kochendem Alkohol umkrystallisieren; Ausbeute 38,5 g. Rotbraunes Pulver, dessen rote wässrige Lösung Baumwolle scharlachrot anfärbt.

Zur Verwandlung in den Disazofarbstoff wurden 24,4 g in 400 cm³ 50-proz. Alkohol heiss gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 55 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei die dunkelbraune Farbsäure ausfiel. Sie wurde durch Zugabe von 3,5 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser in drei Stunden bei 0° diazotiert und in eine Lösung von 13 g 92-proz. J-Säure in 200 cm³ Wasser und 20 g calc. Natriumcarbonat eingetragen. Der rotbraune Disazofarbstoff schied sich aus und konnte direkt abgesaugt werden. Er wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert.

Dunkles Pulver, dessen rotbraune Lösung Baumwolle substantiv in einem rötlichen Braun anfärbt. Die Lösung in Schwefelsäure ist blaustichig violett, nach Eingiessen in Wasser bordeauxrot.

Farbstoffe der Biebricher Scharlach-Reihe.

Farbstoffe aus Amino-azobenzol. 11,65 g Amino-azobenzol-chlorhydrat (0,05 Mol) wurden fein pulverisiert, mit 4 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser zu einem feinen Schlamm verrieben und in einen Stutzen gespült. Nach Abkühlen auf 0° wurden hierzu 7,5 cm³ konz. Salzsäure langsam unter Rühren zugetropft. Innerhalb drei Stunden wurde dabei die Temperatur bis auf 25° gesteigert. Nach beendigter Diazotierung wurde in eine Kupplungslösung aus 18 g 68,3-proz. *Schäffer*-Säure (0,05 Mol) und 16 g calc. Soda in 100 cm³ Wasser eingetragen, wobei sich der schwerlösliche Farbstoff ausschied. Er wurde abgesaugt und direkt aus 1200 cm³ 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden die schönen Krystalle bei 110° getrocknet; sie waren 86,4-proz.

Der analoge Farbstoff mit R-Säure wurde in 500 cm³ warmem Wasser gelöst, mit 500 cm³ kochendem Alkohol versetzt, filtriert und krystallisieren gelassen. Die Krystallisation wurde wiederholt; das Produkt war dann 97-proz.

Der Farbstoff mit 2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure wurde ebenfalls aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und war 97-proz.

Farbstoffe aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure. Die Diazoverbindung aus 0,1 Mol Substanz wurde mit einer Lösung von 16 g β-Naphtol in 100 cm³ Alkohol, 400 cm³ Wasser und 20 g calc. Natriumsulfat gekuppelt. Der Farbstoff wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und war 91,5-proz.

Die andern Farbstoffe wurden analog, aber unter Weglassung des Alkohols bei der Kupplung dargestellt. Das Kupplungsprodukt mit *Schäffer*-Säure war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser + Alkohol 92-proz., dasjenige mit R-Säure 94-proz. Das Produkt mit Naphtol-trisulfosäure ergab bei der Titration mit Titan-trichlorid anormale Zahlen; der Verlauf der Reduktion muss daher für diesen Fall noch näher untersucht werden.

Farbstoffe mit Amino-azobenzol-disulfosäure. 0,1 Mol wurden in 250 cm³ warmem Wasser unter Zusatz von 6 g calc. Soda gelöst und nach Kühlen auf 0° mit 30 cm³ konz. Salzsäure versetzt, wodurch die Säure in fein verteilter Form ausgefällt wurde. Sie wurde in 20 Min. mit 7 g Natriumnitrit diazotiert und weitere zwei Stunden gerührt. Dann wurde die Suspension der Diazoverbindung in eine Lösung von 16 g β-Naphtol in 100 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser und 25 g calc. Soda eingetragen. Der Farbstoff wurde ohne Salzzusatz abgesaugt. Da er leicht löslich ist, wurde er zweimal aus warmem Wasser mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und bei 110° getrocknet. Er war 93-proz.

Bei den Farbstoffen mit andern Komponenten wurde der Alkohol bei der Kupplung weggelassen. Der Farbstoff mit *Schäffer*-Säure musste mit 60 g Kochsalz ausgesalzen werden, liess sich dann aber gut aus Wasser + Alkohol umkrystallisieren; er war 90-proz. Der Farbstoff mit R-Säure wurde direkt abfiltriert und zweimal aus Wasser + Alkohol

umkrystallisiert; er war 96-proz. Der Farbstoff mit Naphtoltrisulfosäure konnte ebenfalls direkt abgesaugt und aus wenig Wasser + Alkohol umkrystallisiert werden; er war 93-prozentig.

B. Untersuchungsmethoden.

1. Färberische, titrimetrische und kolorimetrische Versuche.

Zur Gehaltsbestimmung der Farbstoffe wurden 0,75 g trockenes Pulver in heissem dest. Wasser gelöst und nach Erkalten im Messkolben auf 500 cm³ aufgefüllt. Hiervon wurden 20 oder 50 cm³ in einer *Volhard*-Vorlage mit 5 cm³ reiner konz. Salzsäure versetzt und kochend im Kohlendioxydstrom mit einer Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert. Die Titanlösung war gegen 0,1-n. Ferri-ammonium-sulfat (*Merck*) eingestellt, wobei wir die Heisstitration ohne Indikator bevorzugten[1]). Da die meisten Farbstoffe nach völliger Entfärbung etwas übertitriert waren, wurde der Überschuss an Titantrichlorid mit einer ebenfalls gegen Titanlösung eingestellten Methylenblaulösung bestimmt.

Für die Färbeversuche wurden grössere Portionen Farbstofflösung angesetzt, die 0,15 g 100-proz. Farbstoff in 100 cm³ enthielten. War der Farbstoff nach seiner Gehaltsbestimmung weniger als 100-proz., so wurde eine entsprechend grössere Menge abgewogen. Von der Lösung wurden je 100 cm³ in sieben Färbebecher aus Porzellan abpipettiert und die Becher im elektrisch geheizten Glycerinbad zum Kochen erwärmt. Zur Verhütung des Eindampfens war eine Serie von Rundkolben aufgesetzt, die von kaltem Wasser durchströmt wurden.

Von den sieben Parallelversuchen wurden drei als Blindversuche ohne weiteren Zusatz belassen. In zwei Becher wurde je 5,00 g Baumwollgarn in Strangform trocken eingeführt und zwecks guter Benetzung in jeder der ersten fünf Minuten 10 Sekunden mit dem Glasstab umgerührt. Der Strang wurde dann mit einem kleinen Glasstab beschwert, damit er völlig untertauchte. In weiteren zwei Versuchen wurde kurz vor dem Einbringen der Baumwolle 1 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt. Selbstverständlich wurde das Rühren, bei dem eine geringe Verdunstung eintreten konnte, auch bei den Blindversuchen in gleicher Weise ausgeführt.

Nach einstündigem Kochen wurden 50 cm³ aus allen sieben Bechern mit der Pipette entnommen und in der obengenannten Weise mit Titantrichlorid titriert. Der Verbrauch wurde auf den Mittelwert der drei Blindversuche (= 100%) bezogen, die untereinander gut übereinstimmten. So fand man, wieviel Prozent des

[1]) Vgl. *P. Ruggli*, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse. München 1925, S. 188. — *A. Fischli*, Diss. Basel 1925.

Farbstoffs noch in Lösung war; die Differenz von 100 gab den Aufziehwert in Prozenten.

Die Stränge wurden nach Beendigung des Versuchs möglichst gut ausgerungen, zur Entfernung mechanisch anhaftender Farbstofflösung in 50 cm^3 kaltem dest. Wasser eine Minute gespült, wieder ausgerungen und für die Abziehprobe in 100 cm^3 kochend heisses dest. Wasser eingelegt. Der Becher wurde mit einem Uhrglas bedeckt. In dem erkaltenden Wasser blieben die Stränge 24 Stunden liegen, dann wurde der abgezogene Anteil bestimmt. Wegen der geringen in Lösung befindlichen Farbstoffmenge konnte hier die Titration nicht gut angewendet werden; die Abziehflotte wurde daher kolorimetrisch mit einer entsprechend verdünnten Stammlösung verglichen, die aus den Blindversuchen hergestellt war. Als Kolorimeter wurde ein Präzisionsinstrument von *Bausch* und *Lomb* verwendet, das auf dem Prinzip von *Dubosq* beruht.

Es wurden auch Färbeversuche auf Wolle, diesmal mit äquivalenten Mengen Farbstoff, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Diss. von *A. Zimmermann* (Basel 1931) wiedergegeben.

2. Bestimmung der Viskosität.

Je 1 g 100-proz. Farbstoff (bei niederem Gehalt entsprechend umgerechnet) wurden in 100 cm^3 kaltem dest. Wasser umgeschwenkt und auf dem Wasserbad auf 90° erwärmt (eine Viertelstunde), heiss filtriert, eine Stunde erkalten gelassen und dann in den Thermostaten gestellt, der aus einer grossen Glaswanne mit Wasser von bestimmter Temperatur bestand. In diesem Behälter war neben einem Thermometer das Viskosi-stalagmometer nach *Fr. V. v. Hahn* genau senkrecht befestigt. Die genaueren Angaben über die Messungen befinden sich in der Diss. *A. Zimmermann* (Basel 1931). Nach wiederholter Eichung mit Wasser wurden die Farbstofflösungen 24 Stunden nach erfolgter Auflösung mindestens zehn Mal hintereinander gemessen. Weitere Messungen wurden nach 48 Stunden und nach 12 Tagen wiederholt; sie zeigten unter sich gute Übereinstimmung.

Über Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Eigenschaften von Azofarbstoffen

I. Problemstellung.

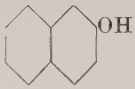
Von jeher hat man die Molekulargrösse eines Farbstoffs neben andern Faktoren als massgebend für seine Eigenschaften angesehen und ihr einen besonderen Einfluss namentlich auf den Dispersitätsgrad und damit auf die färberischen Eigenschaften, z. B. die Adsorption an Baumwolle zugeschrieben. Dieser Anschauung liegt in der Hauptsache die Erfahrung zu Grunde, dass substantive, also in der Regel kolloide Azofarbstoffe in ihrer überwiegenden Mehrzahl zu den Disazo- und Poly-azofarbstoffen gehören, während einfache Mono-azofarbstoffe meist hochdispers und daher mit wenigen Ausnahmen nur zur Färbung animalischer Fasern geeignet sind. Auch die Kupplung von Diazoverbindungen mit „verdoppelten" Kupplungskomponenten wie dem Harnstoff aus einer Aminonaphtol-sulfosäure und Phosgen ist günstig für die Substantivität.

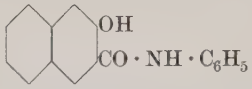
Nun ist es aber sehr schwer, an dem bisherigen Material den Einfluss einer Molekularvergrösserung in reiner Form zu studieren, da mit einer solchen Vergrösserung bzw. der Einführung neuer Gruppen sehr oft eine wesentliche Veränderung der Konstitution, der Löslichkeit und der sterischen Eigenschaften verbunden ist. Wenn wir z. B. substantive Farbstoffe herstellen mit dem Harnstoff der J-Säure (Benzo-echtscharlach) oder der Aminobenzoyl-verbindung der J-Säure (Rosanthren), so kann man auch die neu gebildete Säureamidgruppe –NH–CO–NH– oder –NH–CO–, also einen konstitutiv-chemischen Einfluss für die Substantivität verantwortlich machen. Wenn man weiter die Tatsache ins Auge fasst, dass β-Naphtol (I) aus seiner alkalischen Lösung nicht nennenswert an gewöhnliche[1]) Baumwolle adsorbiert wird, während β-Oxy-naphtoesäure-anilid (Naphtol AS, Formel II) und noch mehr das entsprechende Naphtylamid (III) adsorbiert[2]) werden,

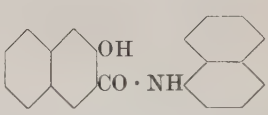
[1]) Wohl aber etwas an mercerisierte Baumwolle.

[2]) Vgl. z. B. *Haller-Glafey*, Chemische Technologie der Baumwolle (Berlin 1928), S. 155; *W. Christ*, *Melliand*'s Textilberichte **11**, 447 (1930); *Rath*, *Melliand*'s Textilberichte **4**, 425 (1923).

so braucht dies nicht notwendigerweise auf einer Vergrösserung der Molekel zu beruhen.

I 

II 

III 

Eine solche Vergrösserung ist zwar vorhanden, aber sie erfolgt im indifferenten Teil der Molekel, also auf Kosten der löslich machenden Hydroxylgruppe, so dass sie mit einer Verminderung der Löslichkeit Hand in Hand geht, die ihrerseits auch als Ursache der Adsorption betrachtet werden kann. In diesen Fällen findet also eine Vermischung mit der Löslichkeitsfrage statt. Bei den Benzidinfarbstoffen endlich kann die Streckung der Molekel, also ein sterisches Moment, herangezogen werden. Eine solche Auffassung würde z. B. die technische Beobachtung[1]) erklären, dass substituierte Benzidine je nach der Stellung der Substituenten substantive oder nicht substantive Farbstoffe geben.

Als Gegenargument gegen den Einfluss der Molekulargrösse kann man — abgesehen von der genannten Verschiedenheit der Benzidinderivate — die Beobachtung von *G. R. Levi*[2]) betrachten, dass Dehydro-thio-toluidin (mit einem Benzo-thiazolkern), Primulin (mit zwei Benzo-thiazolkernen) und „Primulin Kalle" (mit drei Benzo-thiazolkernen) bei der Kupplung mit H-Säure Farbstoffe ergeben, die trotz stufenweiser bedeutender Erhöhung der Molekulargrösse ein gleiches Verhalten gegen Baumwolle zeigen. Auch sonst liesse sich aus der Literatur Material in diesem Sinne anführen.

Im ganzen betrachten wir aber diese kritischen Bemerkungen noch nicht als eine Wiederlegung; wir glauben nur, dass der Einfluss der Molekulargrösse bei wasserlöslichen Farbstoffen noch keineswegs klar definiert ist, sondern vielmehr das Studium weiterer Fälle notwendig macht.

Nachgewiesen ist der Einfluss der Molekulargrösse auf den Dispersitätsgrad nur bei wirklich sehr grossen Molekeln, z. B. den synthetischen Makromolekeln von *H. Staudinger*, doch handelt es sich hier um ganz andere Dimensionen und meist um „rein organische" Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln löslich oder quellbar sind.

II. Die Präparate; Hintereinanderkupplung von J-Säure-Molekeln.

Uns interessierte speziell das Gebiet der wasserlöslichen Farbstoffe, und es war unser Bestreben, Produkte darzustellen, bei denen 1) eine erhebliche stufenweise Vergrösserung der

[1]) Vgl. die Zusammenstellung in der Diss. *S. Pestalozzi*, Basel 1925.
[2]) Giorn. Chim. ind. ed appl., Februar 1922.

Molekel ausführbar ist, und bei denen 2) mit jeder Vergrösserung eine gleichwertige löslich machende Gruppe, und zwar die Sulfogruppe mit eingeführt wird.

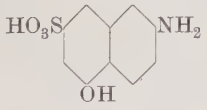
Die wichtigsten gebräuchlichen Vergrösserungsmethoden, die allerdings den soeben geforderten Bedingungen nicht immer entsprechen sind z. B. folgende:

1. Geht man von einem Amin aus, so kann man die Nitrobenzoylgruppe einführen und Nitro zu Amino reduzieren. Die neue Aminogruppe wird wiederum nitrobenzoyliert, das Produkt reduziert und so fort. Diese Methode hat im Prinzip keine Grenze, wird aber meist nur begrenzt angewendet, da sie bald zu unlöslichen Körpern führen müsste.

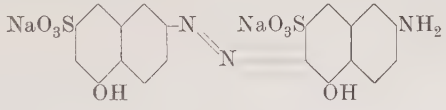
2. Im „Bayer 205" ist diese Methode mit einer zweiten Vergrösserungsmethode kombiniert, mit der Phosgenierung d. h. Bildung eines Harnstoffs aus zwei Molekeln Amin. Letztere Methode findet oft Anwendung zur Darstellung substantiver Farbstoffe (Benzoechtscharlach, Diazolichtgelb und viele andere Beispiele), gestattet aber nur eine Verdoppelung, da die Anwendung auf Di- und Poly-amine wahrscheinlich sofort zu unübersichtlichen Hochpolymeren führen würde.

3. Eine Verdreifachung bietet der Umsatz von Aminen mit Cyanurchlorid, dessen Verwendung aus den Patenten der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel hervorgeht; diese Methode hat sich in der Farbstoffchemie in vielen Fällen als günstig bewährt.

Alle diese Methoden führen aber keine Sulfogruppe ein und erzeugen zudem Säureamid-gruppen, auf die wir wegen ihrer vielleicht spezifischen Wirkung[1]) verzichten möchten. Es bleibt daher als präparativer Weg für unsere Zwecke nur die Hintereinanderkupplung von Amino-naphtol-sulfosäuren übrig. Unter diesen haben wir die J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure, Formel IV) gewählt; in den entstehenden Azofarbstoffen soll die Sulfogruppe den Farbstoff löslich erhalten, die Hydroxylgruppe den Kupplungsort in alkalischer Lösung bestimmen und die Aminogruppe zur weiteren Diazotierung dienen.



IV J-Säure

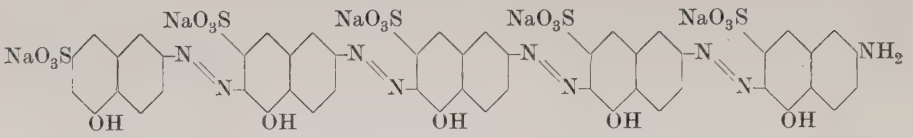


V 2 J

Durch Diazotierung der J-Säure und Einwirkung auf eine alkalische J-Säurelösung erhielten wir den Mono-azofarbstoff V, welchen wir kurz als J → J oder 2 J bezeichnen wollen. Durch erneute Diazotierung dieses Farbstoffs und Einwirkung auf alkalische J-Säure erhielten wir den Dis-azofarbstoff J → J → J oder 3 J, durch Wiederholung der Operation den Tris-azofarbstoff 4 J und endlich durch nochmalige Wiederholung den Tetrakis-azofarbstoff 5 J der Formel VI.

---

[1]) *Kurt H. Meyer, Melliand*'s Textilberichte **9**, 573 (1928).



VI 5 J

Kompliziertere Azofarbstoffe bieten bei ihrer Darstellung bisweilen Schwierigkeiten (Zersetzlichkeit der Diazoverbindung, langsame Kupplung), so dass wir den präparativen Weg möglichst kritisch verfolgten. Wir verweisen darüber auf den experimentellen Teil, wollen aber hier schon einige Punkte anführen:

1. Die Aminogruppe der J-Säure steht auch in Poly-azofarbstoffen völlig isoliert in einem nicht weiter substituierten Kern und ist leicht diazotierbar. So sind Farbstoffe bis 3 J und (aus γ-Säure) bis zu 3 γ schon von *G. R. Levi*[1]), anscheinend ohne Schwierigkeit, dargestellt worden.

2. Bei der Diazotierung z. B. des Farbstoffs 3 J stellten wir fest, dass die berechnete Menge Nitrit innerhalb 10 Minuten verbraucht wurde; ein nachträglich zugesetzter kleiner Überschuss war leicht nachzuweisen. Die üblichen Prüfungsreaktionen auf Kaliumjodid-Stärkepapier und Kongopapier wurden in den dunkelvioletten Lösungen so ausgeführt, dass eine Probe ausgesalzen und das helle Filtrat untersucht wurde.

3. Eine Stickstoffentwicklung haben wir beim Diazotieren niemals beobachtet. Die Diazokörper fallen, wie das bei Amino-sulfosäuren gewöhnlich der Fall ist, in saurer Lösung als Niederschläge aus. Sie unterscheiden sich durch ihre Farbe: Diazo-J ist gelb, Diazo-2 J braun, Diazo-3 J violettbraun und Diazo-4 J braunviolett. Die Diazoverbindungen sind relativ beständig; Diazo-J-Säure fängt erst bei 40° an langsam Stickstoff zu entwickeln.

4. In der Regel wurde jedes Teilprodukt für sich isoliert und umkrystallisiert, dann erst erneut diazotiert und gekuppelt. Selbstverständlich wurden alle Vorsichtsmassregeln (Kühlung, Prüfung der Reaktion) sorgfältig beobachtet und trotz rascher Umsetzung genügend lange gewartet. Die Kupplung erfolgte in sodaalkalischer Lösung.

5. Im Farbstoff 5 J führten wir eine chemische Molekulargewichtsbestimmung durch Titration der endständigen Aminogruppe mit Nitrit aus. Sie ergab eine Aminogruppe auf 5 J-Säure-Komplexe.

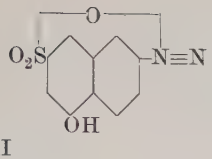
Als wir die Präparate zum ersten Mal darstellten, hielten wir es für zweckmässig, den Farbstoff 5 J nicht aus 4 J + J, sondern aus 3 J + 2 J sowie 2 J + 3 J zu gewinnen. Der Farbstoff 4 J wurde aus 2 J + 2 J dargestellt. Bei der Wiederholung sind wir von dieser Methode abgekommen.

Wir hatten die ganze Untersuchung schon abgeschlossen, als uns eine erneute Kritik unserer Präparate zur Berücksichtigung einer möglichen Fehlerquelle führte, die in folgender Tatsache liegt:

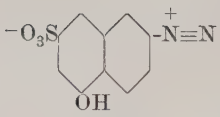
Wenn man diazotierte J-Säure, die man als inneres Diazoniumsulfonat VII oder richtiger als dipolares Gebilde VIII formulieren kann, alkalisch macht, ohne eine Kupplungskomponente zuzusetzen, so entsteht ein blauer Farbstoff. Schon *M. Battegay* und *A. Wolff*[2]) haben auf diesen Vorgang hingewiesen und als einfachsten Ausdruck die Formel IX angeführt.

[1]) Giorn. Chim. ind. ed appl. **1921**, Oktoberheft; eine Wiedergabe findet sich auch in Revue des mat. col. **1922**, 75.

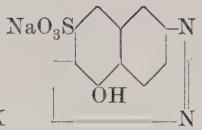
[2]) Bl. [4] **33**, 1481 (1923).



VII



VIII



IX

Wir wollen diesen Vorgang, im Gegensatz zu der von uns verfolgten Hintereinanderkupplung vorläufig als Selbstkupplung bezeichnen und auf Formel, Molekulargrösse und Eigenschaften dieses Farbstoffs weiter unten zurückkommen.

Bei der Kritik unserer Präparate erschien es nun nicht ausgeschlossen, dass beim Eintragen von Diazo-J-Säure in sodaalkalische J-Säure neben der normalen Kupplung zu 2 J eine Einwirkung der Soda auf die Diazoverbindung an sich eintritt, die zur teilweisen Selbstkupplung führen könnte. Eine ähnliche Konkurrenzreaktion könnte bei den komplizierteren Kupplungen unserer Reihe eintreten. Diese Nebenreaktion mag relativ geringfügig sein; dass sie aber nicht ganz belanglos war, zeigt die Tatsache, dass wir den Farbstoff 2 J nach einer nunmehr verbesserten Methode röter erhielten als bisher.

Diese Verbesserung beruhte auf dem Gedanken, dass die erwünschte normale Kupplung sehr begünstigt wird, wenn wir einen grossen Überschuss der Kupplungskomponente in ziemlich konzentrierter Form verwenden[1]). Wir trugen also nunmehr die Diazo-J-Säure langsam in eine sodaalkalische Lösung von zwei Mol (statt einem Mol) J-Säure ein und erhielten ein Präparat, das wir nun für einwandfrei halten. Daraus ergab sich für die weiteren Farbstoffe die Konsequenz, als Kupplungskomponente nur J-Säure (und nicht mehr Teilfarbstoffe) zu verwenden. Bei den folgenden Farbstoffen nahmen wir noch grössere Überschüsse. So wurde beispielsweise der Farbstoff 5 J nunmehr aus diazotiertem 4 J durch Eintragen in einen vierfachen Überschuss von sodaalkalischer J-Säure dargestellt.

Die Farbe der Pulver ist, wie gewöhnlich, nicht charakteristisch: 2 J dunkelbraun, 3 J, 4 J und 5 J grünlich-schwarz mit etwas Messingglanz. Eine sehr charakteristische Unterscheidung gibt aber, wie unten beschrieben, die Lösung in Schwefelsäure beim Eingiessen in Wasser, wodurch bestätigt wird, dass hier verschiedene Individuen und nicht etwa Mischungen von Teilfarbstoffen vorliegen.

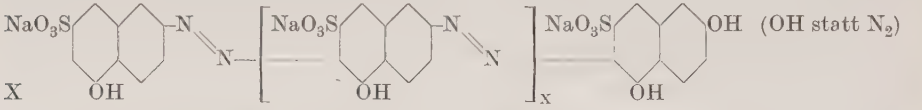
Die neue Darstellungsmethode hatte zugleich den Vorteil, dass sich der Überschuss an Kupplungs-J-Säure wegen der Leichtlöslichkeit ihrer Salze beim Umkrystallisieren leicht entfernen liess. Ein J-Säure-Gehalt wäre auch durch das Auftreten heller Kryställchen sofort erkannt worden.

[1]) Ganz abgesehen davon, dass die normale Kupplung wohl auch aus andern Gründen bevorzugt ist.

III. Die „Selbstkupplung" der J-Säure.

Im Anschluss an die bisherigen Präparate interessierten uns auch die Eigenschaften des oben erwähnten Farbstoffes, der durch „Selbstkupplung" entsteht, wenn man Diazo-J-Säure ohne Zusatz einer Kupplungskomponente alkalisch macht, z. B. in Sodalösung einträgt. *M. Battegay* und *A. Wolff* haben neben der einfachsten monomolekularen Formel IX noch eine dimolekulare Formel in Betracht gezogen.

Wir glauben aber, auf so einfache Formeln verzichten zu müssen, weil die Kupplung mit Hilfe normaler (nicht ionogener) Hauptvalenzen zu formulieren ist und daher auf die Gesetze der Ringbildung Rücksicht nehmen muss[1]). Wir sind also der Meinung, dass in diesem Fall die Kupplung so fortschreitet, dass die Diazogruppe einer J-Säure-Molekel in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe einer zweiten Molekel eingreift; deren Diazogruppe kuppelt in eine dritte Molekel, deren Diazogruppe in eine vierte usw., was sich kurz durch folgende Formel X wiedergeben lässt, bei der x eine mehr oder weniger grosse Zahl sein dürfte.



Im Sinne dieser Formel wäre also die „Selbstkupplung" doch als eine Hintereinanderkupplung, aber mit einer unbekannten Zahl von Gliedern, aufzufassen.

Wir haben hier wahrscheinlich ein Beispiel eines „hochpolymeren" Farbstoffs[2]) vor uns. Bei Hochpolymeren pflegt man zu fragen: Wie gross ist x? Liegt eine lange Kette oder ein grosser Ring vor? Wie sind im Falle einer Kette deren Enden beschaffen? Über die Grösse von x können wir noch nichts aussagen. Die Frage, ob Kette oder Ring vorliegt, wird sich vielleicht durch das Suchen nach „Endgruppen" entscheiden lassen. Falls eine Kette vorliegt, besteht der Anfang, entsprechend Formel X, jedenfalls aus einer unbesetzten o-Stellung zum Hydroxyl. Das Ende der Kette dürfte dann mit Rücksicht auf die Aufarbeitung (Kochen der Lösung) einen Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl aufweisen. Ob ein solches endständiges Hydroxyl gegenüber den vielen andern Hydroxylen gesondert nachweisbar wäre, ist noch zu prüfen.

---

[1]) Nur bei „inneren Salzen" wie Sulfanilsäure oder Naphtionsäure oder der Diazo-J-Säure selbst erscheinen „abnorme" Ringformeln formal zulässig; in Wirklichkeit liegen bei solchen Substanzen wohl dipolare Gebilde nach Formel VIII vor; vgl. hierzu *P. Pfeiffer*, B. **55**, 1762 (1922).

[2]) Interessante hochpolymere Farbstoffe sind auch von *E. Geiger* durch Umsetzung von Kautschuk-dibromid mit Phenolen und Kupplung mit Diazoverbindungen hergestellt worden. Vgl. Helv. **10**, 539 (1927).

Vorläufig können wir nur sagen, dass die Eigenschaften des Farbstoffs auf eine ziemliche Grösse der Molekel hinweisen. Der Farbstoff stellt dann gewissermassen das Endglied unserer Reihe dar, deren Anfangsglieder wir mit 2 J bis 5 J dargestellt haben. Wir bezeichnen ihn in den Tabellen kurz als x J und besprechen seine Eigenschaften im Anschluss an die der andern Farbstoffe.

IV. Die Untersuchung der hintereinander gekuppelten J-Säure-Farbstoffe und ihre Ergebnisse.

a) Farbnuance.

Bei der vergleichenden Untersuchung der Präparate haben wir vor allem nach einer Eigenschaft gefahndet, die sich mit zunehmender Molekulargrösse in ein und demselben Sinn ändert. Eine solche fanden wir in der Farbnuance, wie sie in Tabelle I für die Baumwollfärbung und die 0,025-proz. wässrige Lösung angegeben ist.

Tabelle I.

Farbstoff	Mol.-Gew.	Baumwollfärbung	wässrige Lösung
2 J	533	rot[1])	braunstichig rot
3 J	805	violett[2])	fuchsinfarbig violettrot
4 J	1077	violettblau	violett[4])
5 J	1349	violettblau	violett[4])
x J	hoch?	zieml. rein blau[3])	rein blau

Ergebnis: Bei diesen Beispielen wirkt, wie auch sonst, die Molekularvergrösserung ceteris paribus farbvertiefend. Hier tritt aber nur beim Übergang vom roten 2 J zum violetten 3 J ein grösserer Sprung in der Nuance auf. Beim Übergang zum violettblauen 4 J ist der Schritt schon kleiner, aber noch sehr deutlich, beim weiteren Übergang zu 5 J fast nicht merklich. Je grösser die Molekel an sich schon ist, desto geringer ist der relative Einfluss einer weiteren J-Säure-Komponente, da die prozentuale Grössenzunahme immer kleiner wird.

Beim Übergang zum „Selbstkupplungsprodukt“ x J haben wir dann wieder einen deutlicheren Sprung zu einem ziemlich reinen

[1]) Entspricht ungefähr einer Färbung mit Diamin-echtrot F. Ein wirkliches Rot entsteht nur nach der beschriebenen verbesserten Methode; andernfalls ist die Färbung violettrot.

[2]) Ähnlich dem Diamin-violett.

[3]) Mit schwachem Stich ins Grauviolett; die Lösung ist rein blau.

[4]) Der Unterschied zwischen 4 J und 5 J tritt erst bei weiterem 5- bis 10-fachem Verdünnen hervor (4 J röter violett, 5 J reiner violett).

Blau, was darauf schliessen lässt, dass erheblich mehr als fünf J-Säure-Molekeln in dem Farbstoff enthalten sind. Die Lösung ist kräftig reinblau.

Wenn wir bedenken, dass man bei technischen Beispielen viel schneller zum annähernden Schwarz kommt, so beruht das wahrscheinlich auf dem Wechsel der Komponente, die zu einer Lichtabsorption im ganzen Spektralbereich führt. Die Wiederholung derselben Komponente, wie sie in unseren Beispielen vorliegt, ist also optisch weniger wirksam.

Die Lösungen der Farbstoffe in konz. Schwefelsäure (etwa 0,1 g in 10 cm^3) sind als solche nicht besonders charakteristisch. Die Lösung von 2 J ist intensiv violettrot, 3, 4 und 5 J sind intensiv blau (eine Spur grünstichig) und wenig voneinander verschieden. Der Farbstoff x J ist auch hier mit rein blauer Farbe schwer löslich.

Deutlich tritt dagegen der Unterschied beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser hervor. Hierbei treten folgende sehr charakteristische Färbungen auf:

2 J orange	4 J rotviolett
3 J rot	5 J rein violett

x J rein blau

Beim Stehen über Nacht flocken entsprechend gefärbte Niederschläge aus.

Auf die Farbunterschiede der Diazoverbindungen wurde oben schon hingewiesen.

b) Diffusion.

Die Diffusion halbprozentiger Lösungen durch 1-proz. Gelatinegallerte bei Zimmertemperatur ist in Tabelle II angegeben, wobei wieder Methylviolett und Kongorot als Vergleichsfarbstoffe mit aufgenommen wurden.

Tabelle II.

Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
	5 Std.	12 Std.	24 Std.
Methylviolett	10	17	19
Kongorot rein	1,5	3,5	4
2 J	8	9	16
3 J	2	3	5,5
4 J	3	3,5	6
5 J	1,5	2,5	5
x J	0	0	0

Ergebnis: Die Zahlen sind ungenau, da bei grösseren Diffusionswegen der Endpunkt verwischt ist. Sie geben aber wenigstens qualitativ folgende Anhaltspunkte: 2 J diffundiert ziemlich rasch, ist also ziemlich hochdispers bis hochdispers. 3 J, 4 J und 5 J zeigen keine grossen Unterschiede untereinander und diffundieren etwas schneller als Kongorot, sind also voraussichtlich „mässig substantiv", was durch die Adsorption an Baumwolle weiter unten bestätigt wird.

Das „Selbstkupplungsprodukt" x J diffundiert so gut wie gar nicht, was auf hohe Molekulargrösse und ziemlich grobdispersen Charakter schliessen lässt. Der Farbstoff ist auch recht schwerlöslich.

c) Viskosität und Löslichkeit.

Die relative Viskosität 1-proz. Lösungen wurde im Viskosistalagmometer von *Fr. V. v. Hahn* gegenüber Wasser bei 24° bestimmt. Die Lösungen wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei etwa 90° bereitet. Dabei zeigte sich, dass im Gegensatz zu den andern der Farbstoff 3 J und das Selbstkupplungsprodukt x J nur teilweise gelöst wurden, ersterer schätzungsweise zur Hälfte und letzterer etwa zu $^1/_4$. Sie wurden daher gekocht, heiss filtriert, nach Erkalten nochmals filtriert und die klare Lösung nach 24 Stunden zur Bestimmung verwendet. Auch die spezifischen Gewichte, die in der bekannten Formel

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t \cdot s}{t_o \cdot s_o}$$

auftreten, wurden an diesen Lösungen bestimmt. Die relative Viskosität (Wasser = 1) beträgt für die Lösung von

2 J	1,04	4 J	1,15
3 J	1,56	5 J	1,07
		x J	1,57

In dieser Tabelle zeigen 3 J und x J, obwohl sie mangels Löslichkeit in wesentlich geringerer Konzentration verwendet wurden, eine erhöhte relative Viskosität, nämlich 1,56 bzw. 1,57.

Die genaue Löslichkeit ist noch nicht bestimmt, doch haben wir die geringere Löslichkeit von 3 J im Vergleich zu den Nachbarfarbstoffen schon bei der Darstellung bemerkt. Dass der Farbstoff x J schwerlöslich ist, deutet wieder auf eine grosse Molekel hin, da ja an sich lösliche Stoffe durch Aneinanderkettung zu grossen Molekeln oft schwerlöslich werden.

Auch bei der Filtration kalter klarer Lösungen zeigten sich Unterschiede in der Geschwindigkeit des Durchlaufens, die wohl mit der Viskosität zusammenhängen: x J filtrierte am langsamsten, 3 J auch noch sehr langsam, 4 J und 5 J mässig langsam, 2 J schnell.

d) Adsorption an Baumwolle.

J-Säure allein zieht nicht auf Baumwolle *(Battegay)*. Das Verhalten unserer oben genannten Farbstoffe gegen Baumwolle ist in Tabelle III wiedergegeben; die Methode wurde in der vorigen Arbeit näher beschrieben.

Tabelle III.

Farbstoff	Mol.-Gew.	ohne Glaubersalz			mit Glaubersalz		
		Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Affinität
2 J	533	7,5	1,5	6	12	5	7
3 J	805	10,5	2	8,5	23	10	13
4 J	1077	5,5	0,5	5	22	5	17
5 J	1349	4	1	3	21	6	15
x J	hoch?	2,5	0,5	2	19	7	12

Ergebnis: Wenn wir uns an den etwas willkürlichen, in der letzten Arbeit gemachten Vorschlag halten, eine ungefähre untere Grenze der „Substantivität" etwa bei einem Affinitätswert von 15 (bei Versuchen mit Glaubersalz) anzunehmen, so zeigt sich, dass 2 J mit einem Affinitätswert von nur 7 weit unter dieser Grenze liegt. Er ist also hochdispers, was auch mit seinem Verhalten hinsichtlich Diffusion und Viskosität übereinstimmt. Die andern Farbstoffe liegen mit Affinitätswerten von 13, 17, 15, 12 in der Gegend der genannten Grenze, also bei beginnender Substantivität; technisch würden sie wohl zu den schlechteren substantiven Farbstoffen zählen[1]).

Die grösste direkte Adsorption zeigt 3 J, die grösste Affinität 4 J, doch sind die Werte nicht so stark verschieden, dass man von einem sicheren Maximum oder einer Gesetzmässigkeit sprechen könnte. Deutlich ist hingegen die schlechtere Affinität von x J, was auch aus der sichtbar schwächeren Färbung hervorgeht. Vielleicht ist der Farbstoff zu grob dispers.

e) Darstellung der Farbstoffe auf der Faser.

Wir haben die Darstellung der Farbstoffe auch auf einem anderen Wege vorgenommen, durch „Entwicklung auf der Faser". Zwei Baumwollstränge wurden in schwach alkalischer J-Säure-Lösung umgezogen, ausgerungen[2]) und in einer verdünnten Lösung von angesäuertem Nitrit umgezogen. Sie zeigten infolge Bildung von

[1]) Die genannte Reihenfolge lässt sich auch an den Färbungen mit blossem Auge einigermassen erkennen. Unsere Färbungen sind vom färberischen Standpunkt betrachtet „dreiprozentig", in Wirklichkeit aber stärker, weil die Farbstoffe im Gegensatz zu den Handelsfarbstoffen rein waren.

[2]) Nicht gespült, da hierbei die J-Säure wieder abgezogen würde.

Diazo-J-Säure eine gelbe Farbe. Der eine Strang wurde wieder in alkalische J-Säure gebracht, wobei er sich durch Bildung von 2 J rot färbte. Der andere dieser „diazotierten" Stränge wurde nur in verdünnter Sodalösung umgezogen, wobei sich das blaue x J entwickelte. Beide Färbungen waren wegen Anwendung verdünnter Lösungen und mangelnder Affinität der J-Säure nur schwach.

Dann wurde auf einer Reihe frischer Stränge eine rote (3-proz.) Färbung mit fertigem Farbstoff 2 J hergestellt. Nachdem ein Muster beiseite gelegt war, wurden die übrigen Stränge „diazotiert", gespült und in verdünnter sodaalkalischer J-Säure zu violettem 3 J entwickelt. Ein Teil der Stränge wurde wieder diazotiert und zu 4 J, ein Teil noch weiter zu 5 J entwickelt. Der letzte Strang wurde endlich auf der Faser noch in das bisher nicht besprochene 6 J übergeführt.

So entstand eine Reihe von Färbungen, welche präparativ die oben beschriebenen Farbstoffe und einen neuen enthielten. Sie unterscheiden sich von den „direkten" Färbungen natürlich dadurch, dass in den letzten Gliedern zwangsweise mehr Farbstoff auf die Faser gebracht wird als bei substantivem Aufziehen möglich wäre. Sie zeigen daher eine zunehmende Beladung mit Farbstoff, was sich in einer Vertiefung bis fast zum violettblaustichigen Schwarz äussert. Die letzte Färbung mit 6 J ist sehr ähnlich einer ganz tiefen Indigofärbung aus Zink-Kalk-Küpe, die bekanntlich auch eine Spur rotstichig ist.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch weitere Entwicklungen vorgenommen. Eine 2 J-Färbung gab nach erfolgter Diazotierung durch Kupplung mit β-Naphtol ein Rotviolett, ähnlich dem antiken Purpur, durch Kuppeln mit Methyl-phenyl-pyrazolon ein stumpfes Grauviolett. Eine 3 J-Färbung gab entsprechend mit β-Naphtol ein violettstichiges Blau, ähnlich dem Benzoazurin, mit Methyl-phenyl-pyrazolon ein stumpfes Grauviolett.

V. Schlussfolgerungen.

An Hand der Versuche lässt sich bis jetzt folgendes über den Einfluss der Molekulargrösse zusammenfassen:

Die Farbe wird in unserer Reihe in kontinuierlichen, aber abnehmenden Stufen von rot nach blau vertieft.

J-Säure ist hochdispers; der Mono-azofarbstoff 2 J ist auch noch im wesentlichen hochdispers, die weiteren Farbstoffe 3 J bis 5 J nähern sich dem substantiven Typus, ohne grosse Unterschiede untereinander erkennen zu lassen.

Im ganzen ist der Einfluss der „reinen" Molekularvergrösserung, soweit man sich nach diesen Beispielen ein Urteil erlauben kann, kleiner als erwartet. Der Farbstoff 5 J übertrifft mit einem Molekulargewicht von 1349 alle bekannten Azofarbstoffe, soweit sie

genau definiert sind[1]). Der grösste in den Tabellen von *Schultz-Lehmann* angegebene (Tetrakis-)Azofarbstoff hat das Molekulargewicht 1158, ist also kleiner als 5 J.

Sämtliche Tetrakis-azofarbstoffe der Literatur sind substantiv, wie auch schon die Trisazofarbstoffe[2]). (Pentakis- und Hexakis-azofarbstoffe werden nicht direkt gefärbt, sondern nur auf der Faser entwickelt.) Man kann nun fragen: Beruhen die Eigenschaften der technischen höheren Azofarbstoffe auf dem Wechsel der Komponente oder andern konstitutiven Besonderheiten? Bemerkenswert ist in diesem Sinn, dass alle technischen höheren Azofarbstoffe entweder die Benzidinkomponente enthalten oder aber zu den braunen Phenylendiamin-Farbstoffen gehören, deren Molekulargrösse uns nicht sicher erscheint.

Im ganzen haben wir den Eindruck, dass die Wiederholung derselben Komponente — wenigstens bei der J-Säure — vorläufig nicht (oder nicht rasch) ins Gebiet typischer Kolloide führt, wohl aber ins Grenzgebiet. Weiter können wir auf diese Fragen erst eingehen, wenn noch weitere Gruppen untersucht sind.

Der Direktion der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von J-Säure unseren besten Dank.

Experimenteller Teil.

Mono-azofarbstoff 2 J[3]).

52 g 92-proz. J-Säure (0,2 Mol) wurden in 300 cm³ Wasser suspendiert, mit 20 cm³ konz. Natronlauge[4]) (etwas mehr als 0,2 Mol) versetzt und unter Erwärmen gelöst. Aus der filtrierten und wieder auf 0° gekühlten Lösung wurde die J-Säure durch Zusatz von 52 cm³ konz. Salzsäure (enthaltend ein Mol in 102 cm³) fein verteilt ausgefällt und mit 14 g Natriumnitrit (0,2 Mol) in 50 cm³ Wasser diazotiert. Die hellgraue J-Säure ging hierbei in die gelbe Diazoverbindung über. Selbstverständlich wurde hier wie in den folgenden Beispielen die Beendigung der Reaktion durch Prüfung mit Kaliumjodid-Stärkepapier und Kongopapier kontrolliert. Nach zweistündigem Rühren wurde die Suspension der Diazoverbindung in 20 Minuten unter gutem Umrühren in eine Kupplungslösung eingetragen, die

[1]) Als nicht definiert betrachten wir viele Stilbenfarbstoffe sowie Farbstoffe vom Typus des Toluylenbraun G, die sicher viel komplizierter sind, als die gebräuchlichen Formeln erkennen lassen.

[2]) Letztere mit Ausnahme von zwei salicylsäurehaltigen Beizenfarbstoffen für Wolle. Man muss allerdings bedenken, dass nicht substantive höhere Azofarbstoffe trotz ihrer möglichen Existenz kaum publiziert würden, weil sie technisch zwecklos wären.

[3]) Vgl. auch *G. R. Levy*, Rev. gén. des mat. col. **1922**, 75; Giorn. di Chimica ind. ed appl., Oktober 1921.

[4]) Die konz. Natronlauge enthielt ein Mol Natriumhydroxyd in 85,5 cm³.

aus 104 g 92-proz. J-Säure (0,4 Mol statt der berechneten 0,2 Mol; vergl. den theoretischen Teil), 64 g calc. Soda, 500 cm³ Wasser und 150 g Eis bereitet war.

Sofort trat eine braunrote Färbung auf, und der Farbstoff fiel teilweise aus. Er wurde noch weitere zwei Stunden bei 0° und vier Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Um die Abscheidung zu vervollständigen, wurde auf 80° erwärmt, ein Drittel des Volums warme konz. Kochsalzlösung zugegeben und nach Erkalten abgesaugt.

Zur Reinigung, insbesondere zur Entfernung der überschüssigen J-Säure, wurde der Filterkuchen in 1,5 Liter heissem destilliertem Wasser gelöst, heiss filtriert und mit 1,5 Liter kochendem Alkohol versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisierte der Farbstoff 2 J aus. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen auf dem Wasserbad 58 g.

Für die quantitativen Versuche wurde die Substanz nochmals in gleicher Weise aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert, auf dem Wasserbad getrocknet, frisch pulverisiert und mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet. Die Titration mit Titantrichlorid zeigte, dass das Produkt 100-prozentig war.

Dunkel-braunrotes Pulver, in Wasser mit braunroter Farbe löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist rotorange, nach Eingiessen in Wasser orange.

Dis-azofarbstoff 3 J.

Zur weiteren Verarbeitung wurde ein einmal umkrystallisiertes Präparat des Farbstoffs 2 J verwendet, das nur auf dem Wasserbad getrocknet und 86-proz. war. Um die Diazotierung in möglichst konzentrierter Form vorzunehmen, wurden 46,6 g ($^3/_{40}$ Mol) mit 350 cm³ destilliertem Wasser vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wodurch grösstenteils Lösung, jedenfalls aber eine gute Quellung erreicht wurde. Die Masse wurde in einen Stutzen gegossen und mit 150 cm³ Wasser nachgespült. Nach Kühlung auf 0° wurden 5,5 g Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser und allmählich 25 cm³ konz. Salzsäure zugegeben, wobei sich der Diazokörper in braunen Flocken ausschied. Nach 30 Minuten war das Nitrit verbraucht; es wurde daher noch 1 g Nitrit nachgegeben, worauf auch nach dreistündigem Rühren die Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkepapier dauernd bestehen blieb.

Die Diazoverbindung wurde unter gutem Rühren in 20 Minuten portionsweise in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 41 g 92-proz. J-Säure (mehr als das Doppelte der berechneten Menge), 30 g calc. Soda, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis bereitet war. Das Reaktionsgemisch färbte sich momentan rotviolett und wurde noch

zwei Stunden bei 0° und vier Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Stehen über Nacht war der Farbstoff noch grossenteils in Lösung und wurde daher mit 200 g pulverisiertem Kochsalz ausgesalzen. Der Filterkuchen wurde in 800 cm³ heissem Wasser gelöst, filtriert und mit einem Liter kochendem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisierte der Farbstoff 3 J aus. Er wurde auf dem Wasserbad getrocknet und ergab 60 g Ausbeute. Nach nochmaligem Umkrystallisieren in gleicher Weise wurde er auf dem Wasserbad getrocknet, frisch pulverisiert und endlich bei 110° getrocknet. Er war 94-prozentig.

Dunkles Pulver mit Messingglanz, in Wasser mit fuchsinartig violettroter Farbe löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig blau.

Tris-azofarbstoff 4 J.

47 g einmal umkrystallisierter Farbstoff 3 J (0,05 Mol) wurden mehrere Stunden mit 500 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und mit 4 g Natriumnitrit und 25 cm³ konz. Salzsäure diazotiert. Die Diazoverbindung bestand aus violettbraunen Flocken. Nach fünfstündigem Rühren bei 0° wurde die Suspension in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 39 g J-Säure (0,15 Mol; dreifacher Überschuss!), 35 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser bereitet war.

Der violettblaue Farbstoff 4 J fiel aus. Nach fünfstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er abgesaugt, in 400 cm³ heissem Wasser gelöst, heiss filtriert und mit 400 cm³ kochendem Alkohol versetzt, worauf der Farbstoff beim Erkalten auskrystallisierte; die Ausbeute betrug 35 g. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens war der bei 110° getrocknete Farbstoff 85-prozentig.

Tetrakis-azofarbstoff 5 J.

13 g Tris-azofarbstoff 3 J (0,01 Mol) wurden einige Stunden mit 200 cm³ Wasser erwärmt und nach Kühlung mit 0,8 g Natriumnitrit und 10 cm³ konz. Salzsäure diazotiert. Nach zwei Stunden war das Nitrit verbraucht; es wurden dann noch 0,4 g Nitrit nachgegeben und vier Stunden gerührt.

Die braunviolette Suspension der Diazoverbindung wurde in eine Kupplungslösung aus 10,5 g 92-proz. J-Säure (0,04 Mol, also vierfacher Überschuss), 15 g calc. Soda und 150 cm³ Wasser eingetragen. Der blauviolette Farbstoff schied sich aus. Nach vierstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er abgesaugt und zweimal in der oben beschriebenen Weise aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert. Der bei 110° getrocknete Farbstoff war 86-prozentig.

Poly-azofarbstoff x J; „Selbstkupplungsprodukt“.

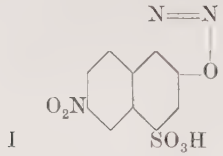
13 g (0,05 Mol) 92-proz. J-Säure wurden, wie oben angegeben, diazotiert und in eine eiskalte Lösung von 10 g calc. Soda in 60 cm^3 Wasser unter gutem Umrühren eingetragen. Sofort schied sich das schwerlösliche blaue Kupplungsprodukt aus, das nach 24-stündigem Stehen abgesaugt wurde. Das Filtrat war farblos. Zur Reinigung kochte man den Farbstoff mit 600 cm^3 50-proz. Alkohol und dann mit 100 cm^3 Wasser aus und saugte jedesmal heiss ab. Das ungelöste Produkt diente zur Untersuchung. Es ist in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich, gibt aber doch eine tief reinblaue Lösung.

Untersuchung der Farbstoffe.

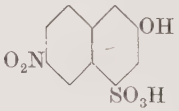
Die Untersuchung bezüglich Diffusion, Viskosität und Adsorption an Baumwolle wurde nach den in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Methoden vorgenommen. Die Ergebnisse wie auch die bekannten Methoden zur Entwicklung auf der Faser sind im theoretischen Teil wiedergegeben.

Über die 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure als Farbstoffkomponente.

In der ersten Mitteilung[1]) haben *P. Ruggli* und Mitarbeiter das Nitrierungsprodukt der 1,2-Diazoxyd-naphtalin-4-sulfosäure als 6-Nitroverbindung (Formel I) nachgewiesen und durch Entazotierung daraus die 6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure (II) dargestellt. Durch Reduktion ging diese letztere in eine Amino-naphtol-sulfosäure der Formel V über.



I

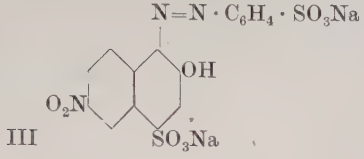


II

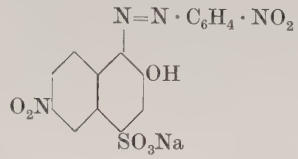
Da die bisher bekannten Amino-naphtol-sulfosäuren, insbesondere die J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure), γ-Säure (2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure) und Chicagoblausäure oder S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure), wertvolle Farbstoffkomponenten sind, lag es nahe, auch die neue 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure auf ihre Eigenschaften in dieser Hinsicht zu prüfen.

[1]) Helv. **12**, 1034 (1929).

Zuvor haben wir mit der entsprechenden Nitro-naphtol-sulfosäure (II) zwei Kupplungen ausgeführt. Mit Diazo-sulfanilsäure entsteht ein lebhaft roter Farbstoff III, der Wolle in essigsaurem Bade orangerot färbt. Mit diazotiertem p-Nitranilin erhält man den scharlachroten Farbstoff IV. Beide Farbstoffe sind saure Wollfarbstoffe und natürlich nicht substantiv gegen Baumwolle; der letztere zieht etwas auf Acetatseide auf.

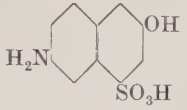


III

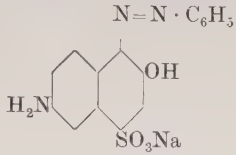


IV

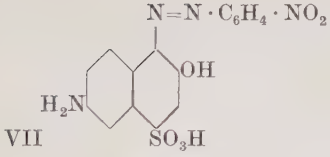
Darauf wurde die 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (V) als Kupplungskomponente zur Darstellung der folgenden Farbstoffe benutzt:



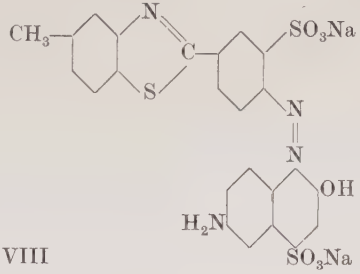
V
6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure



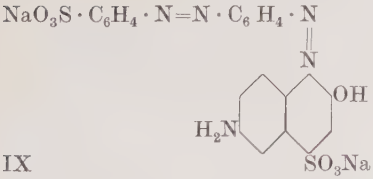
VI
mit Diazo-anilin



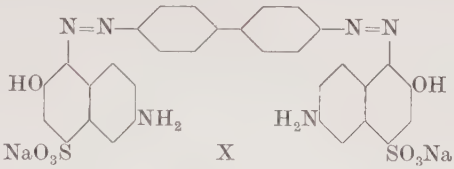
VII
mit Diazo-p-nitranilin



VIII
mit Diazo-dehydrothiotoluidin-sulfosäure



IX
mit Amidoazobenzol-sulfosäure



X
mit Tetrazo-benzidin (alkalisch gekuppelt)

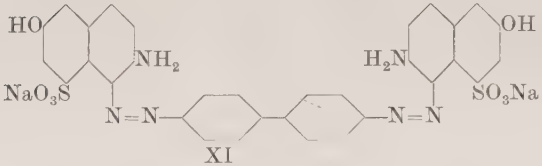
Zur Sicherheit haben wir die alkalischen Kupplungen im Stickstoffstrom ausgeführt, um eine Oxydation der Amino-naphtol-sulfosäure zu vermeiden, doch scheint die Kupplung auch ohne diese Vorsichtsmassregel in gleicher Weise zu verlaufen.

Farbstoff X gibt in 3-proz. Färbung auf Baumwolle mit 15% Glaubersalz ein bläuliches Grau, das in der Nuance an Benzoechtgrau

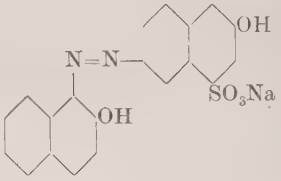
erinnert, aber schwächer ist. Es ist säureempfindlich und schlägt mit 5-proz. Essigsäure nach grauviolett um. Das Bad zieht schlecht aus, so dass ein Nachzug fast ebenso stark gefärbt erscheint. Wolle wird in essigsaurer 3-proz. Färbung schön schwarz.

Die Farbstoffe X, VIII und XII färben Viskose schön an, erstere beide bläulich grau, letzterer weinrot.

Zum Vergleich mit dem durch alkalische Kupplung dargestellten blaugrauen bis schwarzen Farbstoff X aus Benzidin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure haben wir auch die entsprechende essigsaure Kupplung untersucht; sie gab den isomeren rotbraunen Farbstoff XI; der Einfluss des Kupplungsortes, der in bekannter Weise von der Alkalität oder Acidität abhängt, ist also ähnlich wie bei dem bekannten Paar Diaminschwarz RO (Benzidin → 2 Mol γ-Säure, alkalisch) und Diaminviolett N (Benzidin → 2 Mol γ-Säure, sauer), nur dass in unserem Fall eine Graukomponente hinzukommt. Überhaupt zeichnen sich die Kupplungsprodukte mit unserer Amino-naphtol-sulfosäure durch eine mehr Grau enthaltende Farbe aus.



XI



XII

Auch als Diazokomponente haben wir unsere Amino-naphtol-sulfosäure in einem Fall untersucht und durch Eintragen ihrer festen (abfiltrierbaren) Diazoverbindung in alkalische β-Naphtollösung den bordeaux- bis granatroten Farbstoff XII erhalten, der, obwohl nur ein Mono-azofarbstoff, auch auf Baumwolle substantiv ist. In diesem Punkt ist also eine gewisse Ähnlichkeit mit der J-Säure vorhanden[1]), in anderen Punkten allerdings nicht.

Die allgemeine Frage der Affinität zu verschiedenen Textilfasern, die uns bei diesen Farbstoffen am meisten interessiert, zeigt insofern eine bemerkenswerte Abweichung vom Bekannten, als der Farbstoff X (Benzidin → 2 Mol 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt) nur etwa halb so grosse Baumwollaffinität zeigt als die analogen Kupplungsprodukte aus Benzidin mit andern gebräuchlichen Amino-naphtol-sulfosäuren, und der sauer gekuppelte Farbstoff XI ist überhaupt nur schwach substantiv. Genauere Angaben gedenken wir später mitzuteilen.

Jedenfalls kommen wir zu der Ansicht, dass scheinbar geringfügige Unterschiede, die durch Isomerie oder Substitution

[1]) Die Monoazofarbstoffe aus Diazo-J-Säure und den üblichen Kupplungs-Komponenten sind nach *M. Battegay* und *A. Wolff* substantiv. Bl. [4] **33**, 1481 (1923).

bedingt sind, in der Adsorbierbarkeit durch Baumwolle bedeutende Verschiedenheiten hervorrufen, wie dies für Farbstoffe aus gewissen Substitutionsprodukten des Benzidins und aus isomeren Dehydro-thiotoluidinen[1]) bereits bekannt ist. Zeigt sich doch auch bei gewissen adsorptiv wirksamen Heilmitteln wie dem bekannten „*Bayer 205*" die Tatsache, dass geringfügige Änderungen (Verschiebung einer Methylgruppe) die Wirkung völlig aufheben oder stark herabsetzen. Wir hoffen bald in der Lage zu sein, an weiterem experimentellem Material den Einfluss von Konstitution, Löslichkeit, Dispersitätsgrad, Restvalenzen, Assoziationsfähigkeit usw. auf die Farbstoffeigenschaften im einen oder andern Punkt etwas präziser formulieren zu können.

Experimenteller Teil.

Farbstoff III aus Sulfanilsäure und 6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure.

6 g Nitro-naphtol-sulfosäure[2]) (0,02 Mol) werden in 75 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst und durch äussere Kühlung auf 0° gebracht. Unter gutem Rühren wird in kleinen Anteilen eine Diazolösung zugegeben, die aus 3,5 g Sulfanilsäure (0,02 Mol) in bekannter Weise bereitet und mit 8 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser versetzt ist.

Die Lösung wird dunkelrot, ohne dass der Farbstoff ausfällt. Nach Beendigung des Zusatzes wurde noch zwei Stunden bei 0°, dann eine Stunde bei Zimmertemperatur und eine Stunde bei 30° gerührt. Am folgenden Tage wurde auf 80° erwärmt und 60 g pulverisiertes Kochsalz unter Rühren eingetragen. Die Lösung trübte sich, und beim Erkalten fiel der Farbstoff vollständig aus. Er wurde abgesaugt und auf dem Wasserbad, dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet; 9 g leuchtend rotes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Der sehr leicht lösliche Farbstoff färbt Wolle orangerot.

Farbstoff IV aus p-Nitranilin und 6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure.

14 g Nitro-naphtol-sulfosäure (0,05 Mol) wurden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Unter Rühren und weiterer Kühlung wurde in feinem Strahl eine Diazolösung zugegeben, welche aus 6,9 g (0,05 Mol) p-Nitranilin bereitet und vor der Kupplung mit 20 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser versetzt war. Sofort trat Rotfärbung auf, und der Farbstoff schied sich vollständig aus. Nach mehrstündigem Rühren, wobei die Temperatur langsam von 0 bis 30° gesteigert wurde, wurde mit verdünnter Sodalösung neutralisiert und über Nacht stehen gelassen.

Zur Reinigung wurde der Filterkuchen mit 3 l. 50-proz. Alkohol am Rückflusskühler gekocht und heiss durch ein Faltenfilter gegossen.

---

[1]) *R. Anschütz* und *G. Schultz*, B. **58**, 64 (1925).

[2]) Helv. **12**, 1042 (1929).

Der gut krystallisierende Farbstoff wurde noch ein zweites Mal in gleicher Weise umkrystallisiert, dann abgesaugt, auf dem Wasserbad und schliesslich bei 110° getrocknet, bis er gewichtskonstant war. So wurden 15 g reiner Farbstoff = 70% der Theorie als rotes Krystallpulver erhalten. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot.

0,1517 g Subst. gaben 16,6 cm³ N_2 (13°, 739 mm)
0,1953 g Subst gaben 0,0308 g Na_2SO_4
$C_{16}H_9O_8N_4SNa$ Ber N 12,73 Na 5,22%
Gef. „ 12,51 „ 5,19%

Die Wollfärbung ist leuchtend orangerot, etwas röter als diejenige mit dem vorigen Farbstoff. Auch Acetatseide wird etwas angefärbt.

Farbstoff VI aus Anilin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt.

12 g Amino-naphtol-sulfosäure[1]) (0,05 Mol) wurden in einen Dreihalskolben gebracht, der mit Rührer, Thermometer und Zuleitungsrohr für Stickstoff versehen war, und im Stickstoffstrom durch Zugabe einer Lösung von 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 150 cm³ Wasser gelöst. Nach Kühlung auf 0° wurde eine Diazolösung zugegeben, die aus 4,65 g Anilin (0,05 Mol) bereitet war. Sofort trat Violettfärbung auf; der Farbstoff blieb gelöst. Es wurde vier Stunden bei 0° gerührt, wobei keine Farbänderung eintrat, die auf eine Oxydation hätte schliessen lassen.

Am andern Tag wurde auf 60° erwärmt und mit dem gleichen Volum warmer Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach dem Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet; 14 g violettschwarzes Pulver. Die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

Wolle wird in essigsaurem Bad stumpf bordeaux gefärbt; beim Nachchromieren wird die Färbung mehr bräunlich.

Farbstoff VII aus p-Nitranilin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt.

2,7 g Amino-naphtol-sulfosäure (0,01 Mol) wurden in einer Lösung von 2,65 g wasserfreier Soda (0,05 Äquivalente) in 50 cm³ Wasser gelöst und bei 0° — in diesem einen Falle ohne Durchleiten von Stickstoff — mit einer Diazolösung aus 1,38 g p-Nitranilin (0,01 Mol) gekuppelt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun ohne Ausscheidung von Farbstoff. Am andern Tag wurde bei 60° mit dem gleichen Volum Kochsalzlösung ausgesalzen. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustand ein dunkles Pulver, das in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich ist. Die Färbung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Wolle wird dunkelbraun gefärbt; durch Nachchromieren wird die Farbe wenig verändert.

[1]) Helv. **12**, 1045 (1929).

Farbstoff VIII aus Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt.

16,85 g umkrystallisiertes Ammoniumsalz der Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure (0,05 Mol) wurden in 200 cm³ Wasser unter Zusatz von 2,5 g Natriumhydroxyd gelöst und unter Rückfluss bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak gekocht. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und dann bei 0° mit 12,5 cm³ konz. Salzsäure und 3,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser zwei Stunden lang diazotiert. Der abgesaugte Diazokörper wurde in 200 cm³ Wasser suspendiert.

12 g Amino-naphtol-sulfosäure (0,05 Mol) wurden im Stickstoffstrom in 200 cm³ Wasser, die 10 g wasserfreies Natriumcarbonat enthielten, gelöst und die Diazosuspension in Portionen zugegeben. Die Lösung wird sofort violettblau; der Farbstoff bleibt gelöst. Nach vierstündigem Rühren bei 0° wurde der Farbstoff am andern Tag bei 60° ausgesalzen und nach Erkalten abgesaugt. Er wurde zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet. So wurden 10 g gereinigtes Produkt als dunkles Pulver erhalten, das in Wasser violettblau löslich ist. Die Färbung in konz. Schwefelsäure ist violettstichig rot.

Bei der Titration mit Titantrichlorid erwies sich der Farbstoff als 95,3-prozentig. Als Derivat des Dehydro-thiotoluidins ist der Farbstoff etwas substantiv gegen Baumwolle[1]); er färbt sie graugrün. Einprozentige Salzsäure bewirkt Umschlag nach Violett. Auf Wolle im essigsauren Bad ist schon eine 3-proz. Färbung schwarz; durch Nachchromieren wird sie wenig verändert.

Farbstoff IX aus Aminoazobenzol-sulfosäure und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure.

16,68 g Aminoazobenzol-sulfosäure (0,05 Mol) wurden in 300 cm³ Wasser und 2 g Natriumhydroxyd warm gelöst und auf 0° gekühlt. Nach Zusatz von 3,7 g Natriumnitrit wurden 40 cm³ 10-proz. Salzsäure langsam zugetropft. Das hellgelbe Diazoniumsalz wurde nach dreistündigem Rühren bei 0° abgesaugt und in 250 cm³ Wasser suspendiert.

Die Herstellung der Kupplungslösung aus 12 g Amino-naphtol-sulfosäure erfolgte wie im vorigen Beispiel. Auf Zusatz der Diazoverbindung wurde die Lösung in der Aufsicht grün, ohne dass Ausscheidung erfolgte. Auf Filtrierpapier gebracht, erschien die Lösung oliv. Am andern Tag wurde bei 60° ausgesalzen, der abgesaugte Farbstoff wieder in heissem Wasser gelöst, mit dem gleichen Volum kochendem Alkohol versetzt und sofort filtriert. Der beim Erkalten auskrystallisierende Farbstoff wurde nochmals ebenso umkrystallisiert und auf dem Wasserbad, dann bei 110° getrocknet. So wurden 12 g eines dunklen, in Wasser leicht löslichen Pulvers erhalten. Die in der Aufsicht olivgrünliche Lösung erscheint in der Durchsicht mehr rotbraun. Die Färbung in konz. Schwefelsäure ist grün.

Nach der Titration mit Titantrichlorid war der Farbstoff 97,8-proz.

Er färbt Baumwolle schwach oliv an, ist aber nicht eigentlich substantiv. Auf Wolle entsteht ein hässliches und unegales Olivgrün.

[1]) Vergl. *P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Helv. **9**, 364 (1926).

Farbstoff X aus Benzidin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt.

23,9 g Amino-naphtol-sulfosäure (0,1 Mol) wurden in 200 cm³ Wasser und 25 g wasserfreier Soda gelöst und bei 0° eine Diazolösung aus 9,3 g Benzidin (0,05 Mol) in Portionen zugegeben. Es bildete sich sofort ein dunkler Farbstoff, der sich teilweise ausschied. Nach fünfstündigem Rühren, zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, war der Farbstoff ziemlich vollständig, aber fein verteilt ausgeschieden. Um ihn besser filtrierbar zu machen, wurde er am andern Tag auf 60° erwärmt und mit einem Drittel seines Volumens an gesättigter warmer Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt und zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. So erhielt man nach dem Trocknen bei 110° 15 g violettschwarze Kryställchen, die auf Grund ihrer Titration mit Titantrichlorid 92,6% trockenen Farbstoff enthielten.

Der Farbstoff ist in Wasser ziemlich leicht mit graublauer Nuance löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

Baumwolle wird im Glaubersalzbad schön bläulichgrau gefärbt, aber das Bad zieht schlecht aus. Wolle wird in essigsaurem Bad schwarz gefärbt.

Farbstoff XI aus Benzidin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, sauer gekuppelt.

Die Kupplung wurde analog der Vorschrift für Diaminviolett[1]) in essigsaurer Lösung ausgeführt und der Farbstoff als Natriumsalz isoliert. Dunkles Pulver, das in Wasser mit rotbrauner Farbe ziemlich schwer löslich ist. Der Farbstoff zieht nur schwach auf Baumwolle und gibt auf Wolle ein unschönes Braun.

Farbstoff XII aus 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure und β-Naphtol.

12 g (0,05 Mol) 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure wurden mit 150 cm³ Wasser zur teilweisen Lösung erwärmt, mit 7,4 cm³ konz. Salzsäure versetzt und nach Kühlen auf 0° mit 3,6 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser diazotiert. Nach halbstündigem Rühren wurde die abgeschiedene Diazoverbindung abgesaugt und in 100 cm³ Wasser suspendiert.

Sie wurde in kleinen Anteilen bei 0° zu einer Kupplungslösung gegeben, die aus 7,2 g β-Naphtol (0,05 Mol), 100 cm³ 2-proz. Natronlauge und 2,65 g wasserfreier Soda in 50 cm³ Wasser bereitet war. Sofort färbte sich die Flüssigkeit intensiv violett, und der Farbstoff schied sich aus. Er bildete zunächst eine gallertartige Paste, die über Nacht dünnflüssiger wurde, aber schwer filtrierbar war. Daher wurde bei 60° mit dem gleichen Volum Kochsalzlösung ausgesalzen, nach Erkalten filtriert und auf dem Wasserbad getrocknet. So wurden 14 g dunkelbraunes Pulver erhalten, das in Wasser mit bordeauxroter Farbe ziemlich

[1]) *Möhlau-Bucherer,* Farbenchemisches Praktikum, III. Aufl., S. 162.

schwer löslich ist; durch Alkohol wird die Farbe rein rot (Erhöhung der Dispersität). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Der Farbstoff ist gegen Baumwolle „ziemlich" substantiv, was hier wohl mit seiner Schwerlöslichkeit zusammenhängt, und färbt sie bordeauxrot. Wolle wird tief granatrot gefärbt, nachchromiert unschön braunrot.

Zur Analyse wurde der Farbstoff zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

0,4649 g Subst. gaben 27,7 cm³ N_2 (17°, 731 mm)
$C_{20}H_{13}O_5N_2SNa$ Ber. N 6,73 Gef. N 6,62%

Curriculum vitae.

Ich, Arthur Zimmermann, gebürtig von Unter-Ehrendingen (Kt. Aargau), Sohn des im Jahre 1924 im Alter von 58 Jahren verstorbenen Edmund Zimmermann, Kaufmann, und der Albertine geborene Biland, wurde am 25. August 1903 in Turgi (Kt. Aargau) geboren.

Ich besuchte daselbst sechs Klassen der Gemeindeschule. Die Jahre 1916 und 1917 verbrachte ich im Institut „Gouglera", Eichholz bei Freiburg (Schweiz) und anschliessend bis Frühjahr 1918 das Kollegium „Mariahilf" in Schwyz. Daraufhin begann ich meine Vorbereitung zur Maturität am Institut „Minerva" in Zürich.

Im Herbst 1922 bestand ich die Aufnahmeprüfung an die Eidg. Techn. Hochschule, wo ich vier Semester an der Abteilung für Chemie immatrikuliert war. Im Wintersemester 1924/25 und im Sommersemester 1925 studierte ich an der Universität Zürich. Im Wintersemester 1925/26 bezog ich die Universität Basel. Im gleichen Semester bestand ich daselbst das anorganische und im Sommersemester 1927 das organische Verbandsexamen. Im Herbst 1927 begann ich unter der Leitung meines verehrten Lehrers Prof. Dr. P. Ruggli meine Doktorarbeit. Seit dem Frühjahr 1929 bin ich Assistent an dem unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli stehenden Farbstofflaboratorium des Chemischen Instituts der Universität Basel. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für seine Ratschläge, die er mir während meiner ganzen Arbeit, sowie für das mir während unserer gemeinsamen Arbeitsjahre entgegengebrachte Vertrauen, herzlich zu danken.

Während meinem Studium an der Eidg. Techn. Hochschule besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: Bauer, Bosshard, Ermatinger, Fierz, Kummer, von Gonzenbach, Niggli, Rudio, Staudinger, Schläpfer, Scherrer und Treadwell.

An der Universität Zürich diejenigen der Herren Professoren: Gränacher, V. Henry, P. Karrer und Ruzicka.

An der Universität Basel diejenigen der Herren Professoren: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe und K. Spiro.

Allen diesen Herren sei für ihre Mühe und Ratschläge, die sie mir während meines Studiums gaben, herzlich gedankt.